

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（理学）	氏名	前田 晃宏
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
Time-resolved IR Spectroscopy of Radicals in Chemical Reactions (化学反応中のラジカル種の時間分解赤外分光)			
論文審査担当者			
主査	教授	相田 美砂子	
審査委員	教授	江幡 孝之	
審査委員	教授	山崎 勝義	
審査委員	教授	石橋 孝章	(筑波大学大学院数理物質科学研究科)
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文は、時間分解赤外分光法を用いた短寿命ラジカル種の研究に関するものである。ナノ秒時間分解赤外分光装置の構築し、それを用いて行った二つの研究が述べられている。第一のものは、二酸化チタン光触媒による有機化合物の光分解反応の反応機構の研究であり、反応中間体である t-ブチルラジカルの振動スペクトルを観測し、その発生および崩壊過程の詳細な速度論的な解析の結果が述べられている。第二の研究は、溶液中の 1,3-シクロペンタンジイル型ジラジカル種の振動分光学的研究であり、ジラジカル種のシアノ結合の伸縮振動数のスピン多重度に対する依存性をもとに、ジラジカル種の不対電子のラジカル性の有用な実験的指標であることを提案している。</p> <p>第一章は全体の序論である。化学反応の理解に於ける中間体の重要性を述べた後に、ラジカル種が多くの化学反応の重要な中間体であること、短寿命種であるラジカルの観測には時間分解測定が必要であること、様々な化学種の測定が可能であり結合の強さ等の豊富な分子構造情報が得られるという赤外吸収分光法の利点が触れられている。次に時間分解赤外分光の具体的な測定方法が概説されている。最後の部分で、取り上げた二つの測定研究対象（光触媒上の酸化反応、溶液中のジラジカル種）を説明している。</p> <p>第二章は、研究に使用した自作の時間分解赤外分光装置の説明である。装置は、連続波白色光源、分散型単色器、高速半導体検出器、デジタルオシロスコープから構成されている。パルスレーザー光を使った試料の光励起によって誘起された赤外吸収の時間変化を、波数ごとにオシロスコープで取得し、制御用のパーソナルコンピュータによって積算および再構成することで、ある波数の赤外吸収の時間変化と時間ごとの赤外スペクトルが取得できる。また検出器信号の変化分のみを増幅する AC 結合方式を採用することで、大きな赤外光の DC 成分を増幅すると発生するノイズを抑制でき、微小変化分を SN 比良く測定することが可能になっている。実測をもとに、装置の検出限界と時間分解能に対応する時間応答特性を評価している。更に、時間応答特性を利用して実測値に含まれる装置依存の部分を数値的な解析によりデコンボリューションする手法に関する説明も与えている。この手法は、第三章および第四章の解析で使用される。</p>			

第三章では、粉体二酸化チタン上でのピバル酸 $[(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}]$ の光酸化反応を時間分解赤外分光で研究した結果を述べている。実験は、ピバル酸ガス中に設置したプラチナ助触媒を担持した粉体二酸化チタン (TiO₂, P-25) で行われた。時間分解赤外分光によって、触媒上に解離吸着したピバル酸イオンが、触媒の光励起によって生成した正孔によって酸化される過程を観測している。この研究の重要な成果の一つは、反応中の中間体である t-ブチルラジカルの振動スペクトルの観測である。粉体光触媒反応のマイクロ秒程度の寿命の中間体の振動スペクトルの観測の報告例は非常に少なく、振動スペクトルの観測によってこれまで仮定されていたブチルラジカルの実在を指示する結果が得られたことは、高い科学的価値を持つ。また中間体から生成物であるイソブタンへの変換過程と反応によって減少した吸着ピバル酸イオンが気相中のピバル酸によって補填される過程からなる全反応過程を、振動スペクトルの時間変化によって速度論的に解析し、その結果を元に粉体触媒上の異なるピバル酸イオン分解効率を示す二つのサイトの存在を提案している。

第四章では、溶液中のシクロペンタン-1,3-ジイル型ジラジカルの時間分解赤外分光の結果について述べている。分子内の 2 つの炭素にラジカル電子を持つ一重項 1,3-ジイル型ジラジカルは、C-C 結合の均一的な開裂および形成反応の中間体と見なせる興味深い化学種である。近年の研究の結果、置換基や環内へのヘテロ原子の導入などにより、寿命やスピン多重度の制御が可能になりつつある。ラジカル炭素である 1 位と 3 位の炭素に p-シアノベンゼンを置換したジラジカル種を対象として選び、シアノ基の伸縮振動数に着目して溶液中の測定を行っている。このジラジカル種の電子基底状態のスピン多重度は、2 位の炭素上の置換基がメトキシ基の場合には一重項 (SD) であるが、メチル基の場合は三重項 (TD) であることが知られている。両ジラジカル種について測定を行い、シアノ基伸縮振動数とスピン多重度との関係性を検討している。測定の結果、ジラジカル種である SD と TD のシアノ基伸縮振動バンドが、対応する類似の閉殻種よりもそれぞれ 10 cm⁻¹、19 cm⁻¹ 低波数側に現れることを見出した。観測されたジラジカル種の低振動数シフトは、シアノ基のパラ位の不対電子がある場合には、集積二重結合 (C=C=N•) を有する共鳴構造の寄与が生じ、CN 結合の強さが弱くなったためであると解釈し、そのシフト量が不対電子の寄与の大きさ、すなわちラジカル性の指標となることを提案している。シフト量によるラジカル性を評価によれば、三重項ジラジカル TD のラジカル性は二重項状態を持つ通常のラジカルとほぼ同じであるのに対し、一重項ジラジカル SD のラジカル性はそれらよりも小さい。このスピン多重度によるラジカル性の違いの原因は、SD のみが持つπ単結合性や双性イオン性がラジカル性の低下に寄与したためであると解釈している。本研究で述べられている振動スペクトルの観測は、1,3-ジイル型ジラジカルについての初めての測定例であり科学的な価値が高いが、それだけではなく、これまで紫外可視領域の電子吸収と理論計算のみを元に展開されていた構造に関する議論に、振動スペクトルによる実験的な根拠が初めて与えられたという重要な意義も有している。

第五章では、学位論文の研究全体の結果と意義について簡潔なまとめが与えられている。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

[1] “Time-resolved IR observation of a photocatalytic reaction of pivalic acid on platinumized titanium dioxide”, Akihiro Maeda and Taka-aki Ishibashi, *Chemical Physics*, **419**, 167-171 (2013).

[2] “Time-resolved IR Spectroscopy of 1,3-Dicyanophenylcyclopentane-1,3-diyl Diradicals: CN Stretching Wavenumber as a Vibrational Signature of Radical Character”, Akihiro Maeda, Takehide Oshita, Manabu Abe, Taka-aki Ishibashi, *Journal of Physical Chemistry B*, **118**, 3991-3997 (2014).