

P-アリール置換リン複素環ビラジカルのミュオンスピン分光解析

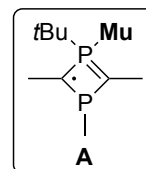
(東工大物質理工¹・TRIUMF²) ○伊藤 繁和¹・植田 恭弘¹・赤間 ひかる¹・小嶋 健児²・Iain McKenzie²

Muon spin spectroscopy of a P-arylated phosphorus heterocyclic biradical (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*, ²*TRIUMF*) ○Shigekazu Ito,¹ Yasuhiro Ueta,¹ Hikaru Akama,¹ Kenji M. Kojima², Iain McKenzie²

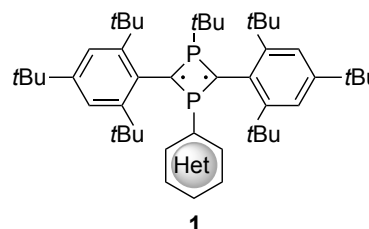
1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyls have been attractive as one of the singlet biradical(oid) molecules. The presence of radicalic electrons in the P-heterocyclic unit can be analyzed in detail by using radical reactions. However, most of the ordinary chemical radical processes have not been useful mainly due to the presence of sterically encumbered substituents. Previously we observed the particular radical addition by using muon spin rotation/resonance (μ SR) techniques revealing that muonium ($= \mu^+e^-$, light hydrogen atom) adds to the *t*-butyl substituted skeletal phosphorus atom (A). On the other hand, recent μ SR studies of a P-arylated 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyl (**1**) revealed muon hyperfine coupling constants (A_μ) indicating the other muonation pathways. In this paper we demonstrate the μ SR spectra and the attempted characterization of the muoniated paramagnetic species based on DFT calculation.

Keywords : Radical addition, Phosphorus heterocycles, Biradicals, Muon, Muonium

1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルは一重項ビラジカルとして興味のもたれている分子の一つである。特異な状態で二つのラジカル電子が存在する分子構造を詳細に理解する方法としてラジカル付加反応が挙げられるが、かさ高い置換基の存在が主な要因となって、通常の化学的なラジカル反応プロセスを用いることができない。この課題を解決するために、我々は素粒子ミュオンを用いる分光法 (μ SR) を用いて検討を行っている。これまでに、大気安定な *t*-ブチル基をリン原子上に導入した 1,3-ジホスファシクロブタン-2,4-ジイルの *t*-ブチル置換リン原子上に軽い水素原子相当のミュオニウムが付加してラジカル **A** が生成することを見出している¹。



我々は今回、リン原子にヘテロアリール基を導入した **1** を用いて μ SR 測定を試みた。その結果、これまでに同定しているラジカル種とは異なる反応によって新規なラジカルの生成を示唆するミュオン超微細結合定数 (A_μ) が μ SR 測定により観測された。発表では得られたスペクトルデータをもとに生成したラジカル種の構造同定を、DFT 計算を踏まえながら試みた結果を報告する。



1) Observation of a Metastable P-Heterocyclic Radical by Muonium Addition to a 1,3-Diphosphacyclobutane-2,4-diyl. S. Ito, Y. Ueta, K. Koshino, K. M. Kojima, I. McKenzie, K. Mikami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8608.