

カルボニル基を持つシクロペンタン-1,3-ジイル型
一重項ビラジカル種の時間分解赤外分光

(広島大院・理¹, 広島大QuLiS²) 背山 信^{1,2}, 三島 愛¹, 前田 晃宏^{1,2}, 安倍 学¹, 石橋 孝章^{1,2}

Time-resolved infrared spectroscopy
of a singlet cyclopentane-1,3-diyl with carbonyl groups

(Graduate School of Science¹ and QuLiS², Hiroshima University)

Shin Seyama^{1,2}, Megumi Mishima¹, Akihiro Maeda^{1,2}, Manabu Abe¹, Taka-aki Ishibashi^{1,2}

【序】電子のスピン多重度は分子の構造や反応性に深く関係しており、一重項ビラジカルはホモリシス過程において重要な中間体として注目されている。これまで一重項ビラジカルの測定には、その特徴的な可視領域の電子吸収が利用されてきた。しかし、電子吸収分光は感度が高いが、得られるスペクトルがブロードなため構造情報を得にくいといった不利な点が存在する。そこで、振動分光である時間分解赤外分光を用いることで構造情報を得ることにした。孤立した波数領域に強い赤外振動バンドが期待されるカルボニル基を有する一重項ビラジカル種を測定対象とした。図1に測定対象とした一重項ビラジカル種(以下TB)について、その発生方法と時間分解紫外可視吸収分光によって予想された反応性を示す。

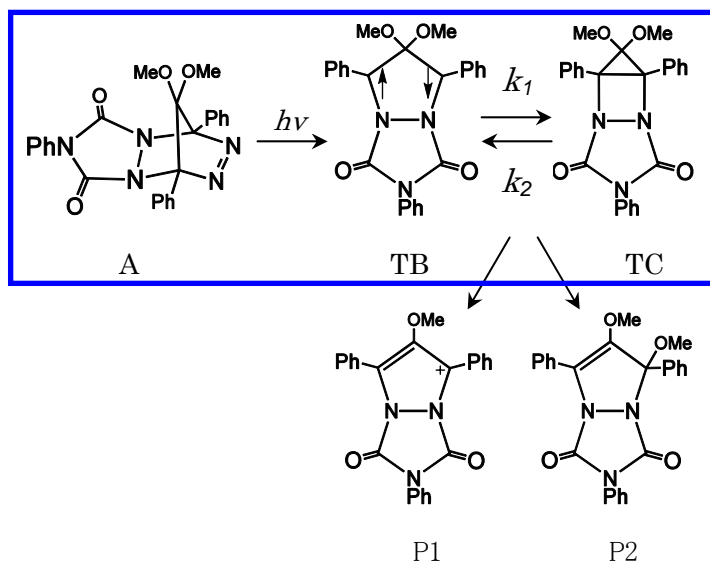


図1 ビラジカル種の発生方法と反応性のモデル

図1に測定対象とした一重項ビラジカル種(以下TB)について、その発生方法と時間分解紫外可視吸収分光によって予想された反応性を示す。

【実験】アゾ化合物(以下A)の10 mMアセトニトリル溶液を紫外光励起 (Nd:YAGレーザーの4倍波266 nm, パルスエネルギー2.5 mJ/pulse, 周波数2 Hz) することでTBを発生させた。(図1)TBの生成および減衰過程はAC結合方式分散型赤外分光装置(赤外光源:セラミック光源, 検出器:光起電力型MCT, 波数分解:8 cm⁻¹)で観測した。測定には溶液フローセルを用いた。

【結果と考察】図2に測定された時間分解赤外スペクトルを示す。これらのスペクトルは定常状態との差スペクトルであり、下向きと上向きのバンドはそれぞれ分子種の減少と増加を表している。

励起後の全てのスペクトルに共通して現れている 1745 cm^{-1} の大きな下向きバンドは光励起によって減少したAのC=O逆対称伸縮振動バンドである。 1760 cm^{-1} にある励起後すぐに増加し、その後減少しているピークは光誘起脱窒素反応によって生成されたTBに帰属した。TBの減衰と同期して増加している 1730 cm^{-1} のピークはTBから生じるシクロプロパン型過渡種(以下TC)に帰属した。2 μs 以降、これら2つのバンドの強度に変化はなく、生成物(P1、P2)のバンドも確認されていない。このことから、この時間領域(0-17 μs)では図1の囲み部分の平衡化反応のみが進行していることがわかる。

これらの帰属を用いてスペクトルの定量的解析を行った。各分子種は $1840\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、対称および逆対称のC=O伸縮バンドを持つと仮定し、図1の反応モデルから各濃度が下に示すような時間変化となるように、全ての時間領域での赤外スペクトルに対してフィッティング操作を行った。

$$\begin{aligned} \text{A種の時間変化} & -C_A \theta(t) \\ \text{TB種の時間変化} & (C_{\text{TB1}}e^{-t/\tau} + C_{\text{TB2}}) \theta(t) \\ \text{TC種の時間変化} & C_{\text{TC}}(1 - e^{-t/\tau}) \theta(t) \end{aligned}$$

[$\theta(t)$ はステップ関数である。]

フィッティングの際、装置の時間応答(半値全幅 30 ns のガウス型関数)を畳み込みにより考慮した。

フィッティングの結果、平衡が成立する過程の時定数(τ)が 0.51 μs であることが分かった。また、図3にフィッティングで得られたA、TB、TCの赤外スペクトルを示す。C=O逆対称伸縮バンドの振動数はAが 1744 cm^{-1} 、TBが 1752 cm^{-1} 、TCが 1737 cm^{-1} である。今回の測定に用いたピラジカル種のC=O逆対称伸縮バンドの振動数は、AやTCなどの通常の閉殻一重項安定分子よりも高い振動数を持つことが明らかになった。

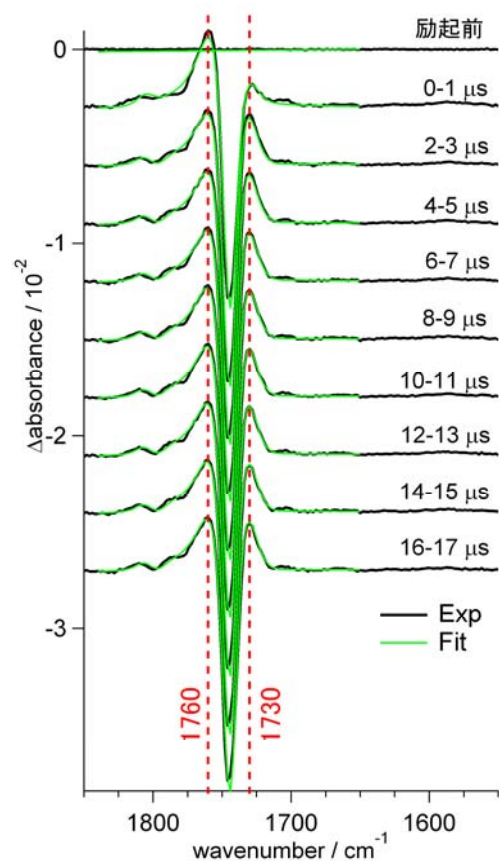


図2 時間分解赤外スペクトル(黒)とフィッティングスペクトル(緑)

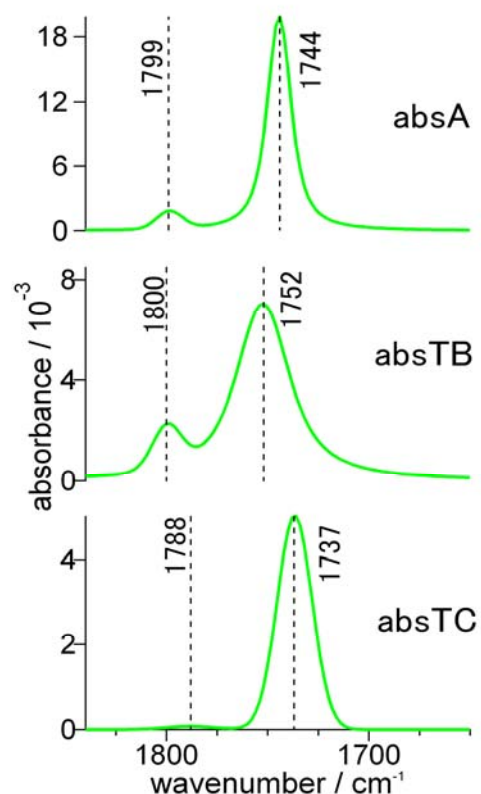


図3 フィッティングによって得られたA、TB、TCのスペクトル