

シアノ基とカルボニル基をもつシクロペンタン-1,3-ジイル型ジラジカル of 時間分解赤外分光

(筑波大学大学院数理物質科学研究科¹, 広島大学大学院理学研究科²)

○窪木俊介¹, 吉富翔平², 安倍学², 石橋孝章¹

Time-resolved IR spectroscopy of cyclopentane-1,3-diyl diradicals that has cyano and carbonyl groups

(Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba¹,
Graduate School of Science, Hiroshima University²)

○Shunsuke Kuboki¹, Shohei Yoshidomi², Manabu Abe², and Taka-aki Ishibashi¹

【序】シクロペンタン-1,3-ジイルは5員環の1位と3位にラジカル電子を1つずつ持つジラジカル種であり、2位の置換基を変えることによりスピン多重度を制御でき、環内へのヘテロ原子の導入などによって長寿命化ができるなど興味深い系である。[1] これまでの研究の結果、カルボニル基を持つ三重項ジラジカル種 TD1 (図1) の CO 逆対称伸縮振動バンドが、親分子であるアゾ化合物 AZ1 よりも 20 cm^{-1} 低波数シフトをすることが示されている。また、1位と3位の炭素に *p*-シアノフェニル基をもつ三重項ジラジカル種 TD3 (図2) の CN 逆対称伸縮振動バンドが、親分子であるアゾ化合物である AZ3 よりも 20 cm^{-1} 低波数シフトすることが示されている。これらの大きな波数シフトは、ラジカル電子の影響として有機電子論的に解釈されてきた。[2] 本研究では、カルボニル基とシアノ基の両方を持つジラジカルの場合、ラジカル電子がカルボニル基やシアノ基にどのような影響を与えるかを解明することを目的とし、TD1 の1,3位の炭素に *p*-シアノフェニル基を導入した TD2 の時間分解赤外吸収スペクトルを測定し、CO 伸縮振動バンドおよび CN 伸縮振動バンドの波数シフトに注目した。

【実験方法】AZ2 の 5 mM ジクロロメタン溶液を紫外光励起(波長 266 nm、パルスエネルギー6.5

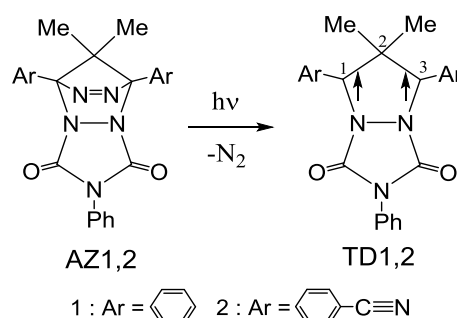


図1. カルボニル基をもつ三重項ジラジカル TD1,TD2 の生成過程

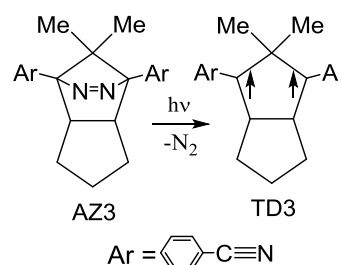


図2. *p*-シアノフェニル基をもつ三重項ジラジカル TD3 の生成過程

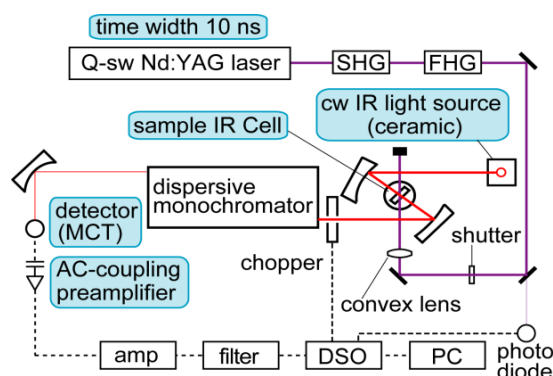


図3. TR-IR 測定装置図

mJ、繰り返し周波数 2 Hz) し、脱窒素反応により TD2 を発生させた (図 1)。時間分解赤外吸収スペクトルは図 3 に示すような AC 結合方式分散型赤外分光装置 (時間分解 30 ns、波数分解 8 cm^{-1}) で観測した。

【結果と考察】得られた AZ2 ジクロロメタン溶液の時間分解赤外スペクトルを図 4 に示す。これらのスペクトルは過渡状態と定常状態との差スペクトルであり、正の向きと負の向きのバンドはそれぞれ分子種の増加と減少を表している。1746 cm^{-1} には下向きに親分子である AZ2 によるバンドが、1726 cm^{-1} には上向きに生成した TD2 のバンドが現れている。つまり、CO 伸縮振動領域では、AZ2 から TD2 への変化に対し、CO 逆対称伸縮振動バンドの 20 cm^{-1} の低波数シフトが観測され、これは AZ1 から TD1 への変化とほぼ同じ波数シフトを示している。これに対して、CN 伸縮振動領域には振動バンドが観測されなかった。これは、CN 伸縮振動バンドの波数と振動子強度が、AZ2 と TD2 でほとんど変化しないことを示している。これらの結果より、カルボニル基とシアノ基の両方を持つ三重項ジラジカル TD2 のラジカル電子はカルボニル基に一方向的に影響を与えており、シアノ基およびそれらが結合しているベンゼン環の電子状態にほとんど影響していない

と解釈した。現時点で、この結果の原因は特定できていない。現在、今回の結果と比較するために、TD2 の 2 位のメチル基をメトキシ基に置換した一重項ジラジカルについても検討を進めている。

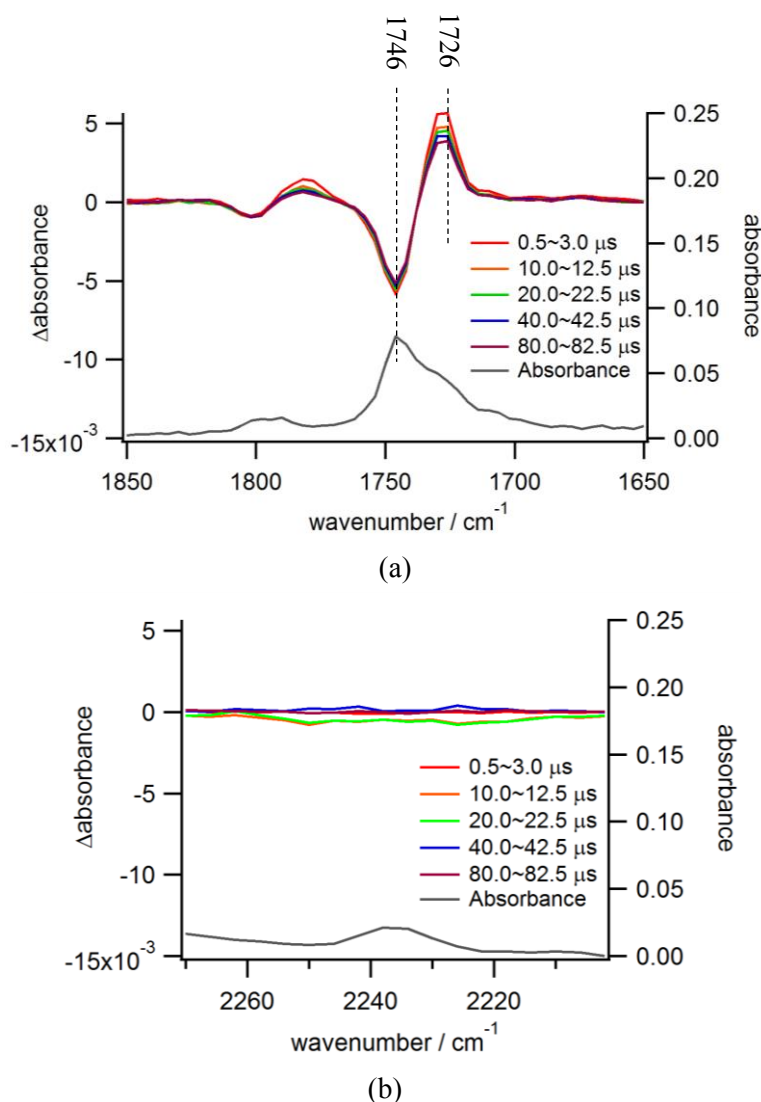


図 4. (a):CO 領域, (b):CN 領域における AZ2 ジクロロメタン溶液の定常スペクトル(下)および時間分解赤外スペクトル(上)

[1] Abe, *Chem. Rev.*, **113**,7011 (2013).

[2] Maeda, Oshita, Abe, Ishibashi, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 3991 (2014).