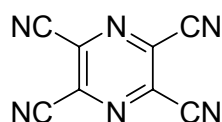
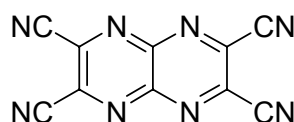


テトラシアノピラジン(C₈N₆)およびテトラシアノ
テトラアザナフタレン(C₁₀N₈)の光反応ダイナミクス
(東農工大院 BASE) 赤井伸行, 工藤聡, ○中田宗隆

【序】炭素原子と窒素原子だけから成る窒化炭素化合物は、ダイヤモンドよりも硬質になると予想されて以来、新規材料としての興味が持たれている。また、宇宙空間にも、様々な窒化炭素の分子種やラジカル種の存在することが報告されている。本研究では基本的な芳香族窒化炭素化合物であるテトラシアノピラジン(TCNP)とテトラシアノテトラアザナフタレン(TCTAN)の光反応ダイナミクスをマトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法を用いて研究した。



TCNP



TCTAN

【実験方法】100 °C (TCNP) あるいは190 °C (TCTAN)で加熱して気化させた試料をアルゴンガスと混合して、約16 Kまで冷却したCsI基板上にマトリックス単離した。測定にはFTIR (JEOL, JIR-7000) を用いて、分解能0.5 cm⁻¹, 積算回数64回で測定した。光反応の光源には超高圧水銀灯を用い、水フィルターと光学フィルターで波長を選択した。密度汎関数法にはDFT/B3LYP/6-31+G*を用いて、構造の最適化、エネルギー計算、振動数計算を行った。電子遷移エネルギーの計算には、時間依存の密度汎関数法 (TD-DFT 法) を用いた。

【結果と考察】

1. テトラシアノピラジン¹⁾

マトリックス単離したTCNPに紫外光 (200 < λ < 400 nm) を照射すると、試料から青緑色の発光が観測された。紫外光を照射しながら測定した赤外吸収スペクトルと照射後に測定した赤外吸収スペクトルの差を図1 (a) に示す。上向きに現われているバンドが光励起過渡種のバンドである。DFT 計算で得られたスペクトルパターン (図1 (b)) との比較から、この光励起過渡種はTCNPの最低電子励起三重項 (T₁) 状態であると結論した。T₁状態のスペクトルでは、2115 と 2090 cm⁻¹に強いバンドが観測された。これらはCN伸縮振動に対応するバンドであり、T₁状態ではシアノ基 (C≡N) が累積二重結合 (C=C=N) 的になり、約150 cm⁻¹低波数シフトしたと解釈できる。このことはDFT 計算によって最適化した構造 (図2) からも理解できる。すなわち、シアノ基のC-C結合長は一般的な単結合よりも短く、C-N結合長は三重結合よりも長くなっている。また、T₁状態のスペクトルでは、芳香環に特徴的な1400 cm⁻¹付近の吸収バンドが消失していることから、π共役系が二つに分離されていると考えられる。

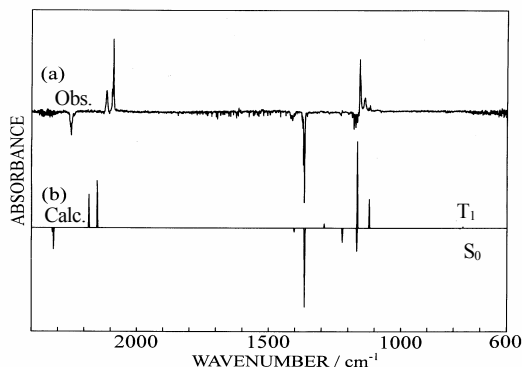


図1. TCNPの赤外吸収スペクトル

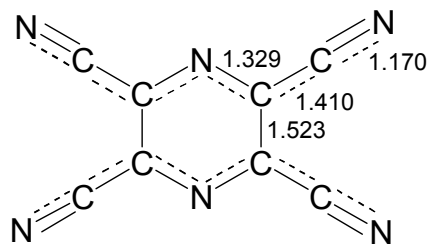
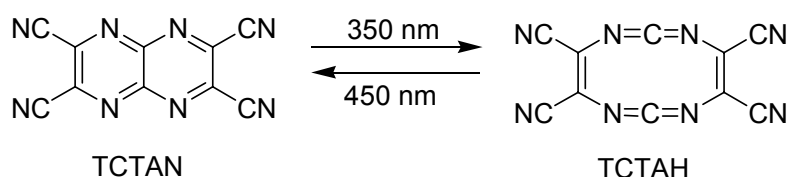


図2. TCNPのT₁状態の最適化構造
(数字は結合距離 / Å)

2. テトラシアノテトラアザナフタレン²⁾

マトリックス単離した TCTAN に 350 nm 付近の紫外光を照射すると、異性化が観測された。図 3 (a) に紫外光を 5 分間照射した前後の差スペクトルを示す。光反応生成物のバンドを上向きに、TCTAN のバンドを下向きに示した。紫外光照射によって、2200 cm⁻¹ 付近に極めて強い吸収バンドが現われている。また、1556, 1533, 1203, 925 cm⁻¹ に光反応生成物の吸収バンドが観測された。可能性のある様々な光反応生成物の赤外吸収スペクトルパターンを密度汎関数法によって計算して、実測値と比較することによって、光反応生成物を二つのピラジン環が結合して十員環となった 4,5,9,10-テトラシアノ-1,3,6,8-テトラアザシクロデカ-1,2,4,6,7,9-ヘキサエン (TCTAH) に同定した。計算で得られた赤外吸収スペクトルパターンを図 3 (b) に示す。最適化された構造は TCTAN が平面構造 (D_{2h} 対称) であるのに対して、TCTAH は非平面構造 (いす型, C_{2h} 対称) であった。TCTAH はこれまでにまったく報告例のない新規化合物である。また、生成した TCTAH に 450 nm 付近の可視光 (λ ≈ 450 nm, 10 min) を照射すると、TCTAN に戻る逆異性化が見出された(図 3 (c))。



密度汎関数法によって得られた TCTAN と TCTAH の電子基底 (S₀) 状態および電子励起状態のポテンシャルエネルギー準位を図 4 に示す。点線と実線で挿入したエネルギー準位はそれぞれ S₀ 状態に対して禁制遷移と許容遷移となる準位を示している。TCTAH は TCTAN に比べて 213 kJ mol⁻¹ エネルギー的に不安定な構造であり、TCTAN から TCTAH への異性化障壁は 265 kJ mol⁻¹ であった。TCTAN から TCTAH に異性化するために必要なエネルギー (約 350 nm ≈ 350 kJ mol⁻¹) は TCTAN の S₀-S₃ 遷移のエネルギーと一致した。また、逆異性化のための波長 (約 450 nm ≈ 260 kJ mol⁻¹) は TCTAH の S₀-S₁ 遷移のエネルギーとほぼ一致した。逆異性化が禁制遷移であるにも関わらず TCTAH の S₁ 準位から進行する理由として、マトリックス物質との相互作用による電子遷移の禁制の破れが考えられる。また、S₀ 状態での TCTAH から TCTAN への異性化障壁が 50 kJ mol⁻¹ 程度と計算されるので、逆異性化は熱的にも進行すると予想される。

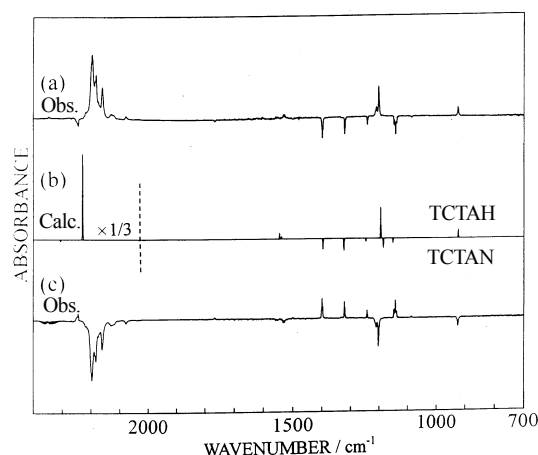


図 3. TCTAN の赤外吸収スペクトル

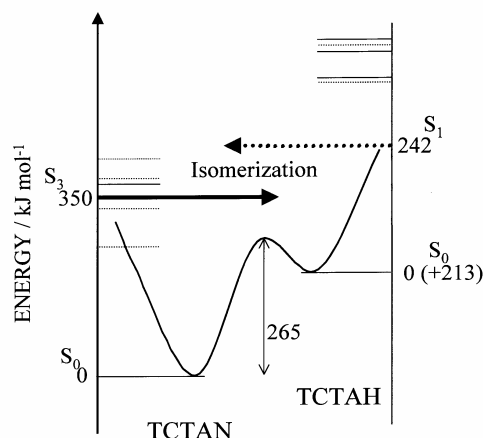


図 4. TCTAN と TCTAH のエネルギー図

【参考文献】

- [1] N. Akai, I. Miura, S. Kudoh, K. Shigehara, M. Nakata, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press (2003).
- [2] N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata, Chem. Phys. Lett., 375(5-6) (2003) 605.