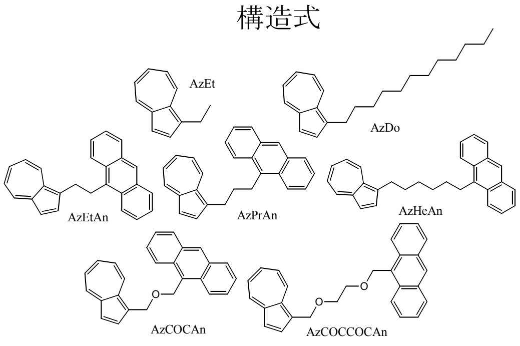
3C12

アズレン誘導体の振動エネルギー緩和に伴う溶媒の熱化速度に関する研究

(京大院・理*，工**，国融創セ***) 藤原洋規*，宮島徹**，俣野善博**，寺嶋正秀*，木村佳文***

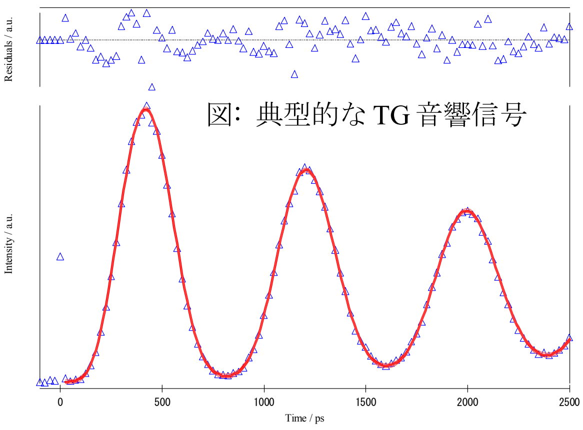
【序】溶液の振動エネルギー緩和(VER)では、振動自由度の余剰エネルギーが同じ分子の並進・回転・振動自由度へ移動する過程と、近傍分子のこれらの自由度へ移動する過程が進行する。中でも分子内振動－振動(V-V)エネルギー移動(IVR)は、反応経路制御の観点から最も重要な過程であろう。溶質分子をプローブする従来の pomp-probe 実験では、遷移許容振動モードの情報しか得られないため、IVR 過程の全体像を把握するには不十分である。一方、過渡回折格子(TG)法は、溶質分子の熱散逸に伴う音響信号によって、溶媒の過渡的並進温度変化を観測することができる。我々は TG 法を azulene の有機溶媒と超臨界流体中の VER に応用し、溶媒の並進温度上昇時定数 τ_{temp} が内部自由度を持つ溶媒では常に、溶媒の V-V エネルギー移動の効果で過渡吸収実験から得られた時定数より長くなることを見出した [1]。本研究では、TG 法を IVR 過程と分子間エネルギー移動過程が競合する架橋アズレン－アントラセン化合物に応用した。Schwarzer らは、アズレン基の S_1-S_0 電子励起と高内部変換によって局所振動励起状態を作り出した後、両発色団の過渡吸収を測定した [2]。彼らの研究によると、アズレン基の振動余剰エネルギーは 3 成分で減衰し、アントラセン基では同じ時定数の上昇 1 成分と減衰 2 成分が観測された。速い成分から順に基準振動の時間発展、IVR、分子間エネルギー移動(CET)と帰属されている。今回 TG 法で同じ光緩和過程を測定し、溶媒の温度上昇から振動緩和過程について検討をおこなった。

構造式



【実験】測定は既報の装置をもちいておこない [1]、励起パルス交差角を 60°に広げることで、時間分解能を高めた。溶質分子には azulene と 1-alkylazulene 2 種、1-(anthracene-9-yl-alkyl)-azulene 3 種を用いた(構造式)。Azulene は、市販品(ナカライテスク)を 2 回昇華生成した。1-alkylazulene と 1-(anthracene-9-yl-alkyl)-azulene は、合成し、シリカゲルカラムで 2 回精製した。合成方法の詳細についてはここでは割愛する [3]。溶媒には、1,1,2-trichloro-1,2,2-triflutoroetane (CFC-113, Fluka, >99.7%) と acetonitrile (ナカライテスク、スペクトル級)を精製せずに用いた。測定には光路長 2mm の石英セルを用い、試料の光学濃度は、Az-ulene と 1-alkylazulene では約 1.2(570nm、約 0.1 mol/l)、1-(anthracene-9-yl-alkyl)-azulene では 0.2～1.0(570nm、飽和濃度)とした。

【結果と考察】典型的な TG 音響信号 $I_{TG}(t)$を図に示す。温度上昇速度と信号を結びつける既報の方程式 [4] に従い信号の最適化をおこなった。解析結果 τ_{temp} を表 1，2 に示す。誤差は、信頼水準 68.26%の統計誤差と偶然誤差の和である。過渡吸収実験で報告された CET、IVR 時定数(それぞれ τ_{CET}, τ_{IVR})も表中に示した。



図：典型的な TG 音響信号

1-alkylazulene のτ_{temp}に注目すると、CFC-113溶液ではazulene にethyl 基が付加することで時定数が著しく減少し(35psから7ps)、鎖長を長くすると(dodecyl基)さらに減少する(4.5ps)。acetonitrile溶液の場合も、置換基をつけると緩和速度は増加するが、その効果はCFC-113と比較すると小さい。このことから、エチレン鎖からのエネルギー散逸がCFC-113中ではacetonitrile中に比べて著しく速く、アズレン基からのエネルギー散逸はCFC-113中の方がacetonitrile中よりもやや遅いことがいえる。またAzDoは、CFC-113中ではτ_{temp}が1-(anthracene-9-yl-alkyl)-azuleneのτ_{IVR}と同程度であることから、過渡吸収実験でIVRと帰属された成分が溶媒並進温度上昇を律速している可能性がある。τ_{IVR}は、CFC-113やdichloromethane、xenon溶液中で一定であることから、acetonitrile溶液でも同程度であると推測される。よってacetonitrile中では、IVRに続くエチレン鎖からのエネルギー散逸過程が溶媒並進温度上昇を律速していると考えられる。

表 1: CFC-113 溶液の解析結果

溶質	τ_{temp} / ps	τ_{IVR} / ps	τ_{CET} / ps
Azulene	34.6±1.2	-	22±2
AzEt	7.2±1.2	-	-
AzDo	4.5±1.3	-	-
AzEtAn	25.4±0.6	3.7±0.4	23±2
AzPrAn	20.9±3.0	3.7±0.3	20±2
AzHeAn	13.1±2.8	4.2±0.6	-

次に3種類の1-(anthracene-9-yl-alkyl)-azuleneのτ_{temp}を比較すると、CFC-113溶液では架橋の長い分子ほど減少するのに対し、acetonitrile溶液ではほぼ一定である。この傾向は1-alkylazuleneの議論を敷衍して、「CFC-113中では架橋部分が主要なエネルギー散逸経路であり、しかも架橋が長いほどより多くのエネルギーが架橋部分より散逸する」及び「acetonitrile中では架橋部分と両端の発色団がエネルギー散逸に同程度の寄与をする」と説明できる。またAzHeAnは、τ_{CET}がAzEtAnとAzPrAnのτ_{CET}と同程度でτ_{temp}よりも長いと推測されるので、エネルギー散逸過程に過渡吸収のCETよりも速い成分が存在すると考えられる。即ち、過渡吸収実験でIVRと帰属された成分が純粋な分子内過程ではなく、分子間エネルギー移動を伴っている可能性が示唆される。

表 2: Acetonitrile 溶液の解析結果

溶質	τ_{temp} / ps	τ_{CET} / ps
Azulene	28.2±1.7	14.6±2.0
AzEt	17.1±0.4	-
AzDo	17.0±2.1	-
AzEtAn	22.3±1.3	-
AzPrAn	22.2±1.8	
AzHeAn	19.8±0.8	-

ではacetonitirleとCFC-113での溶媒効果の違いは何に起因するのであろうか。現在のところはっきりしていないが、二つの可能性を考えている。第1に、CFC-113の振動状態がacetonitrileよりも低振動数に多く分布していることから、分子間V-Vエネルギー移動の効率がエチレン鎖からのエネルギー散逸速度を決定している可能性がある。この仮定を確かめるために、CFC-113と同数の低振動モードを持ち、各モードの振動数が溶質分子のエチレン鎖の局所モードとほぼ等しいhexane溶媒中でAzEtとAzDoのTG測定を行ってみた。その結果τ_{temp}は、それぞれ10.8±0.2, 11.0±0.3psとacetonitrileと比較して加速されているものの、CFC-113溶液のような顕著な置換基の効果は見られなかった。第2に、比誘電率がCFC-113(2.41)とacetonitrile(36.64)では著しく異なることから、溶質分子の配向が溶媒のエチレン鎖への相互作用頻度を決定している可能性が考えられる。半経験的分子軌道法(PM5)による連続誘電体中の計算では、これまでのところ一部の溶質分子で最安定配向の溶媒依存性が見出されているがそのエネルギー差は数kcal/mol程度である。

現在、内部自由度のないキセノン溶液中でTG実験をすすめており、当日会場にて結果をあわせて報告する予定である。

1. Y. Kimura, et al., *J. Chem. Phys.* **123**, 054512, 054513 (2005).
2. D. Schwarzer, et al., *J. Chem. Phys.* **106,** 8019 (2002); **121**, 1754 (2004).
3. H. Fujiwara, et al., in preparation.
4. M. Fukuda, et al., *J. Mol. Liq.* **134**, 49 (2007).