

S₁ 状態の *p*-ターフェニルと四塩化炭素の 2 分子反応における モード選択的な振動緩和の加速

(東大院理¹・埼大院理工²) ○岩田耕一¹・吉田匡佑¹・浜口宏夫¹・坂本章²

序 「溶液中での 2 分子反応がどのように誘起されるか」を明らかにすることは、重要かつ興味深い問題である。高速で進行する 2 分子反応の始原系には、化学反応を起こしつつある分子が大きな割合で存在する。高速の時間分解分光法を利用してこれらの反応分子を精度よく検出することは、化学反応が誘起される機構を研究するときの有力な手法となる。

本研究では、まず光励起された *p*-ターフェニル(図 1)と四塩化炭素との 2 分子反応の機構を明らかにした。次に、この光誘起 2 分子反応の始原系に相当する *p*-ターフェニル S₁ 状態のラマンスペクトルを測定し、溶媒であると同時に反応分子でもある四塩化炭素によって S₁ *p*-ターフェニルの振動緩和過程がどのように変化するかを調べた。

実験 四塩化炭素溶液中 *p*-ターフェニルに紫外光を照射して S₁ 状態に励起した。その後の変化をナノ秒時間分解赤外分光法、ピコ秒時間分解けい光分光法、およびピコ秒時間分解ラマン分光法によって測定した。

結果と考察 時間分解赤外スペクトルでは、トリクロロメチル (CCl₃) ラジカルによる吸収バンドが 900 cm⁻¹ に観測された (図 2)。この吸収バンドの強度は、2 次の減衰を示した。四塩化炭素中でのピコ秒時間分解ラマンスペクトルとピコ秒時間分解けい光スペクトルの双方が、光励起による *p*-ターフェニル S₁ 状態の生成を示した。四塩化炭素溶液中では、S₁ 状態が 5.6 ps で減衰した。これは、通常の溶液中でのけい光寿命 0.95–2.8 ns に比べて 1/170 以下である。

時間分解分光測定の結果から、S₁ 状態の *p*-ターフェニルと四塩化炭素を反応物質として図 3 のような化学反応が進行すると結論できる。S₁ 状態の *p*-ターフェニルと四塩化炭素の間では、これまでに報告した *trans*-スチルベン¹、アントラセン²、ピフェニル³、およびスチレンなどと同様

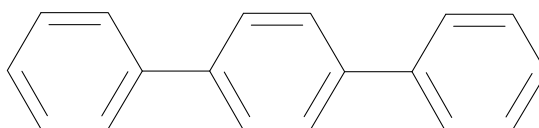


図 1 *p*-ターフェニルの分子構造。

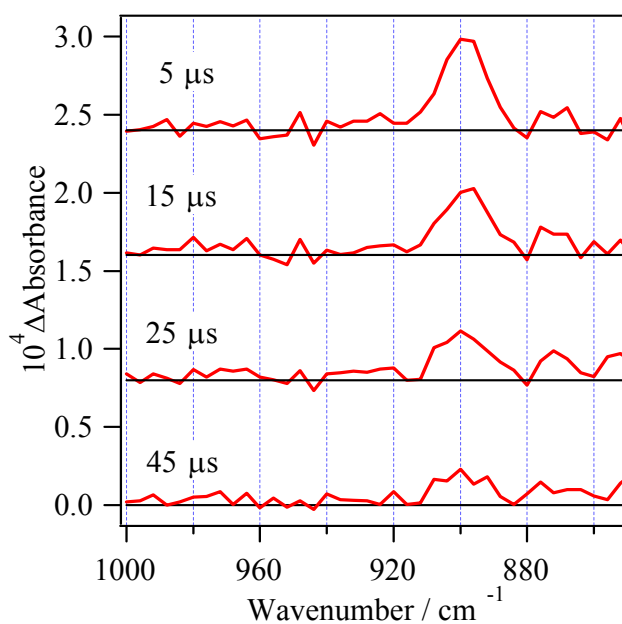


図 2 四塩化炭素中で *p*-ターフェニルを光励起したときの時間分解赤外スペクトル。

に光誘起2分子ラジカル反応が進行する.

四塩化炭素溶液中で測定した *p*-ターフェニル S_1 状態のラマンスペクトル(図4, プローブ光波長 570 nm)⁴ における全てのラマンバンドの位置は, ヘプタン溶液中で測定したラマンバンドの位置とよく一致していた. しかし, 1640, 1497, 1180 および 1017 cm^{-1} にある4個のラマンバンドについて, 四塩化炭素溶液中ではその幅が増加した. その他のラマンバンドでは, このような幅の増加は見られなかった. この結果は, 四塩化炭

素溶液中では, 振動モード選択的な振動緩和の加速が生じていることを示す. S_1 *p*-ターフェニルと四塩化炭素が 5.6 ps で進行する化学反応の反応物質であることを考え合わせると, この振動緩和のモード選択的な加速が化学反応の進行に起因している可能性が高い.

四塩化炭素溶液中で振動緩和が加速された4つの振動モードがどのような振動形を持つだろうか. S_1 状態での *p*-ターフェニルのラマンスペクトルは, 実測されたラジカルアニオンのラマンスペクトル⁵ と非常に類似している. 現在, 密度汎関数法 (B3LYP/6-311+G(d,p)) によるラジカルアニオンの基準振動計算を参照して, 化学反応を誘起する分子間相互作用を特定しようとしている.

引用文献 (1) K. Iwata and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2677 (1997). (2) K. Iwata and H. Hamaguchi, *J. Mol. Struct.* **413-414**, 101 (1997). (3) K. Iwata and H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **598**, 97 (2001). (4) K. Iwata, *J. Raman Spectrosc.*, in press. (5) Y. Furukawa, H. Ohtsuka and M. Tasumi, *Synth. Metals* **55-57**, 516 (1993).

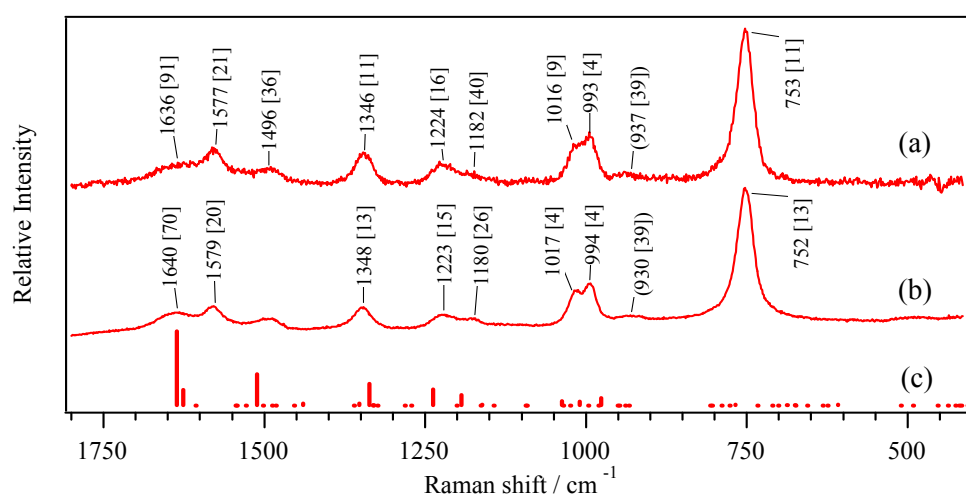


図4 四塩化炭素溶液中(a)およびヘプタン溶液中(b)における遅延5 psでの S_1 *p*-ターフェニルの過渡ラマンスペクトル, および密度汎関数計算による振れ型 *p*-ターフェニルラジカルアニオンのラマンスペクトル(c). カッコ内の数字は半値全幅.

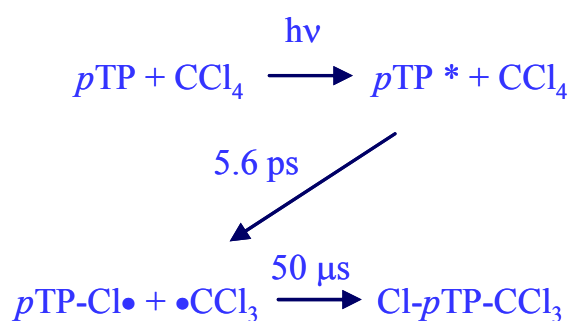


図3 *p*-ターフェニル(*p*TP)と四塩化炭素の光誘起2分子反応.