

## 9,9'-ビアントリルの分子内電荷移動過程の解明：

## 時間分解赤外分光による電子スペクトルおよび振動スペクトルの観測

(東大院理<sup>1</sup>、National Chiao Tung University<sup>2</sup>)○浅見信之<sup>1</sup>、薮本宗士<sup>2</sup>、重藤真介<sup>2</sup>、高屋智久<sup>1</sup>、濱口宏夫<sup>1</sup>、岩田耕一<sup>1</sup>

## [序]

化学反応の本質を理解する上で、電荷移動(CT)過程を理解することは重要である。9,9'-ビアントリル(BA)は光誘起分子内 CT 反応を起こす代表的な分子であり、その反応機構や励起状態の構造に興味を持たれている。アセトニトリルのような極性溶媒中では、BA の光励起に伴って、局在励起(LE)状態を経て CT 状態が生成する。これに対し、ヘプタンのような無極性溶媒中で BA の CT 状態が生成するかどうかは明らかではない。

われわれはこれまでにフェムト秒時間分解近赤外分光法を用いて、BA の CT 反応の機構を研究してきた[1,2]。ヘプタン溶液では、LE 状態に帰属される吸収帯のほかに、部分的に電荷が移動した(PCT)状態に帰属される吸収帯が観測されたが、PCT 状態に関する知見は十分ではない。また、CT 状態における分子構造は未解明のままである。そこで、ナノ秒時間分解中赤外・近赤外分光計を用いて、BA の無極性溶媒中および極性溶媒中での電子スペクトルおよび振動スペクトルを観測し、BA の励起状態の電荷移動および分子構造について検討した。

## [実験]

本研究で用いたナノ秒時間分解中赤外・近赤外分光計を図1に示す[3]。試料を 355 nm の紫外光で励起することにより生じる変化を、1000 ~ 10000  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域の赤外光をプローブ光として観測した。近赤外光源としてタングステンハロゲンランプを、中赤外光源として MoSi<sub>2</sub> ランプを用いた。検出器には、近赤外領域で InSb 検出器を、中赤外領域で MCT 検出器を用いた。

## [結果と考察]

図2に、波長 950 ~ 2200 nm におけるアセトニトリル溶液、及びヘプタン溶液の BA の時間分解スペクトルを示す。アセトニトリル溶液では 1250 nm を中心とする非常に幅広い吸収帯が観測された。フェムト秒時間分解近赤外分光の結果[1]との比較から、この吸収帯を CT 状態による吸収に帰属した。一方、ヘプタン溶液では、1020 nm を中心とする吸収帯および、1500 nm を中心とする吸収帯が観測された。1020 nm の吸収帯は、アントラセンの過渡吸収帯によく類似していることから、LE 状態による吸収に帰属した。1500 nm の吸収帯は、アセトニトリル溶液の CT 状態と同様に、アントラセン環の短軸に平行な遷移モーメントを持

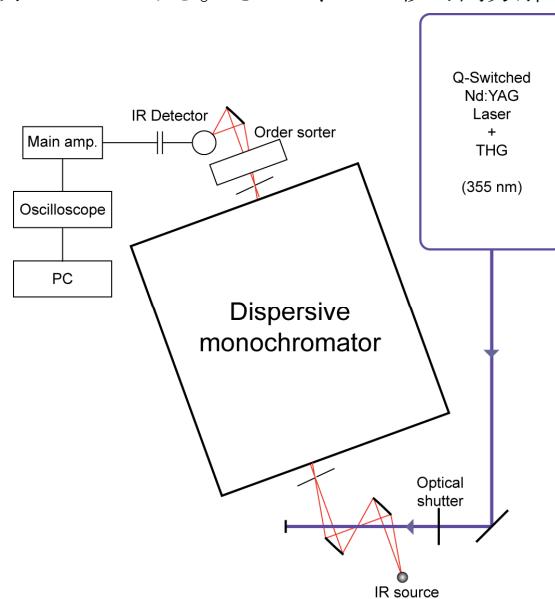


図1. ナノ秒時間分解中赤外・近赤外分光計

つが、アセトニトリル溶液の CT 状態に比べ、長波長側に観測されている。従って、この吸収帯をアセトニトリル溶液の CT 状態とは異なる PCT 状態の吸収に帰属した。1500 nm の吸収帯が 1020 nm の吸収帯と同じ時定数(12 ns)で減衰したことから、ヘプタン溶液において、PCT 状態と LE 状態との間に平衡が成立していると結論される。

アセトニトリル- $d_3$  溶液における BA の過渡中赤外スペクトルでは、 $1350\text{ cm}^{-1}$  を中心とする、幅がおよそ  $50\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が観測された (図 3)。この吸収帯は、アセトニトリル溶液で近赤外領域に観測された BA の CT 状態の過渡吸収スペクトルと同じ時定数で減衰することから、BA の CT 状態による吸収に帰属できる。CT 状態からの他の明瞭な吸収帯および基底状態の吸収の退色が観測されなかったことから、 $1350\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が非常に大きな吸光係数を持つことが示唆される。これは CT 反応に伴い生じた電荷分布が  $1350\text{ cm}^{-1}$  の振動により大きく変化するためと考えると矛盾しない。シクロヘキサン- $d_{12}$  溶液でも同様の実験を行ったところ、この吸収帯は観測されなかった。従って、ヘプタン溶液やシクロヘキサン溶液での PCT 状態における電荷の移動量は、アセトニトリル溶液での CT 状態における移動量と比較して、はるかに小さいことが示唆される。

【参考文献】

- [1] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 210 (2004).
- [2] T. Takaya, S. Saha, H. Hamaguchi, M. Sarkar, A. Samanta, and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4291 (2006).
- [3] S. Yabumoto, S. Sato, and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **416**, 100 (2006).

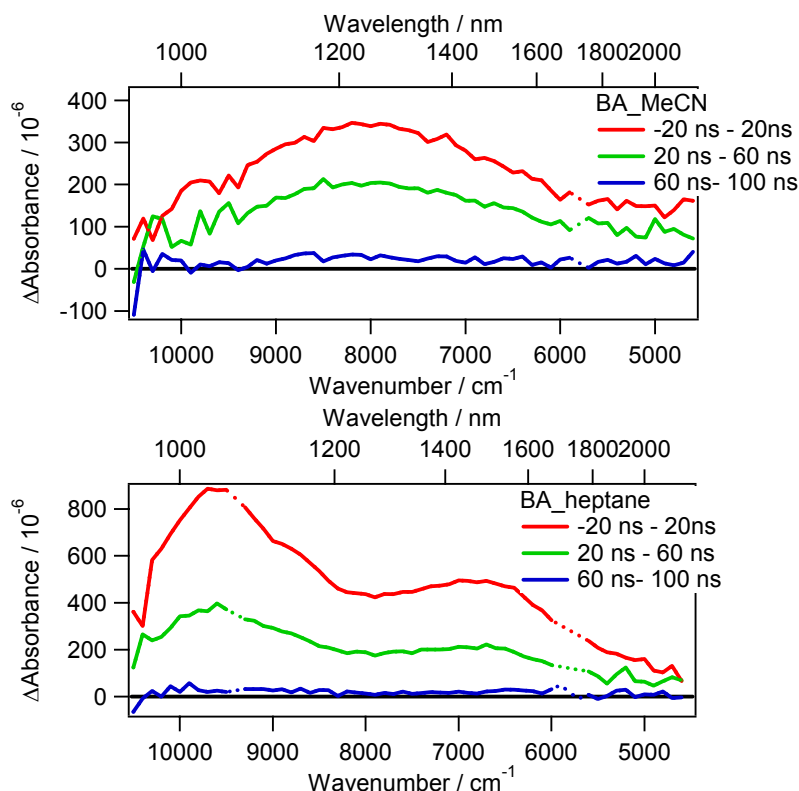


図 2. アセトニトリル溶液 (上段) およびヘプタン溶液 (下段) で測定した BA のナノ秒時間分解近赤外スペクトル

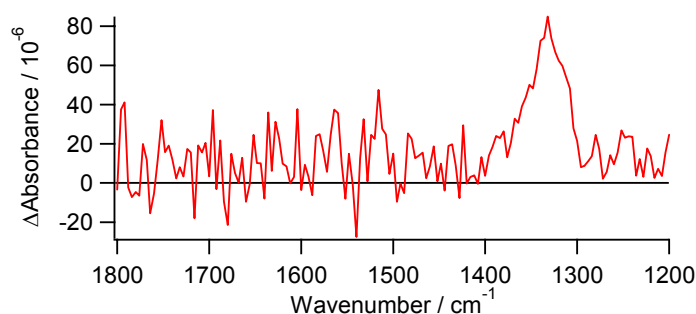


図 3. アセトニトリル- $d_3$  溶液で測定した BA の過渡中赤外スペクトル