

時間分解赤外分光によるアセトフェノンの最低 $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 励起三重項状態の観測とエンタルピー差の決定(台湾交通大学応化[†]、東大院理[‡]) ○藪本宗士[†]、重藤真介[†]、濱口宏夫^{†,‡}

【序】芳香族カルボニル化合物の光物理・光化学過程は、置換基や溶媒によって大きく変化することが知られている。このような光物理・光化学における多様性を理解する為には、過程に参与する互いに近接した低エネルギー励起状態の順序や電子配置等を知ることが必要不可欠である。例えば、芳香族カルボニル化合物の光還元反応速度は T_1 状態の電子配置によって決まると考えられてきた。しかし、実際には反応性が小さいとされる $\pi\pi^*$ 型を T_1 状態として持つ化合物の中でも反応速度には幅があり、この部分的な反応性を説明するには反応性の高い $n\pi^*$ 型 T_2 状態の関与を考える必要がある。しかし、 T_2 、 T_3 状態をリン光励起分光などの従来の分光手法で観測することはしばしば困難であり、多くの化合物において T_2 、 T_3 状態のエネルギーは未だに決定されていないのが現状である。我々はこれまでの研究において、時間分解赤外分光が低エネルギー励起三重項状態の観測に有効である可能性を示した[1]。本研究では、時間分解赤外分光法をアセトフェノン及びその 4'-置換体(CF_3 -、 CH_3 -、 CH_3O -)、2-アセトナフトンの励起三重項状態の観測に応用した。そして、溶液中における $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 状態の順序及びエンタルピー差を明らかにしたので報告する。

【実験】12000—2000 cm^{-1} の波数領域の過渡近赤外スペクトルを、分散型分光器と AC 結合信号増幅を特徴とする高感度ナノ秒時間分解赤外分光装置を用いて測定した。ナノ秒 Q-スイッチ Nd:YAG レーザ励起パルス色素レーザの第 2 高調波 (325 nm; ~10 ns; 60 μJ ; 500 Hz) による光励起によって引き起こされる試料の赤外吸光度変化を、タングステン-ハロゲンランプを光源とするプローブ光で観測した。プローブ光は分散型モノクロメータにより単色化された後、InSb 赤外検出器により検出した。検出信号は AC 結合後に増幅し、コンピュータ上に搭載された高速デジタルタイザを用いてデータ化した。装置の時間分解能は ~50 ns、吸光度差 $\Delta Abs.$ の検出下限は $\sim 10^{-6}$ である。

試料溶液は濃度を 50 mM とし、測定を通して Ar ガス飽和により酸素を除去した。温度依存性の測定では試料溶液の液溜めに油浴を施し、試料温度はフローセル部でモニターした。温度の制御精度は ± 0.5 °C である。

【結果と考察】時間分解近赤外スペクトルの一例として、4'- CH_3O -アセトフェノン/ベンゼン溶液の結果を図 1 に示す。光励起後、約 3500 cm^{-1} にピークを持つバンド(低波数バンド)と、12000 cm^{-1} 以上にピークを持つバンド(高波数バンド)が装置の時間分解能以内に立ち上がった。これら高波数、低波数バンドは共に同調して減衰した。これらのバンドは、ベンゾフェノンの時間分解近赤外スペクトルにおいて観測されたバンド[1]と同様に、励起三重項状態間の電子遷移に帰属される。アセトフェノン、及びその 4'- CH_3 -置換体においても同様に低波数、高波数バンドが励起直後に立ち上がり同調して減衰したが、両バンドの強度比は置換基により異なっていた。一方、4'- CF_3 -アセトフェノンではほぼ低波数バンドのみが観測され、他方、2-アセトナフトンでは高波数バンドのみが観測された。低波数、高波数バンド間の強度比及び光還元反応速度の間には良い相関が認められた。即ち、反応性の高い化合物ほど低波数バンドの相対強度が大きいことがわかった。我々はこれらの結果を説明するために低波数バンドを $n\pi^*$ 状態からの遷移($n\pi^*$ 遷移)、高波数バンドを $\pi\pi^*$ 状態から

の遷移($\pi\pi^*$ 遷移)に帰属した。そして、 $n\pi^*$ 遷移と $\pi\pi^*$ 遷移が同時に観測されたアセトフェノン及びその4'-CH₃-、4'-CH₃O-置換体において、 $n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 状態間に熱的平衡が成り立っていると仮定した。

$n\pi^*$ 、 $\pi\pi^*$ 状態間の熱的平衡の存在を確認するために、アセトフェノン及びその4'-CH₃-、4'-CH₃O-置換体の α,α,α -トリフルオロトルエン溶液について、高波数、低波数バンドの強度比の温度依存性を測定した(図2)。4'-CH₃O-アセトフェノンのバンド強度比は顕著な温度依存性を示した(図2(a))。この結果はT₁、T₂状態が実際に熱平衡にあることを強く支持するものである。また、温度の上昇とともに低波数バンドの相対強度が大きくなったことは、我々の仮説に従えば、温度上昇に伴い $\pi\pi^*$ T₁状態から $n\pi^*$ T₂状態へと平衡がシフトしたことを意味し、これは4'-CH₃O-アセトフェノンのT₁状態が $\pi\pi^*$ 型であるとする従来の知見と無矛盾である。バンド強度比の温度の逆数に対する対数プロットの最小二乗法フィッティングの結果から、4'-CH₃O-アセトフェノンの $\pi\pi^*$ T₁、 $n\pi^*$ T₂状態間のエンタルピー差は 2.9 ± 0.6 kJ Mol⁻¹と求められた。我々の知る限り、溶液中におけるこれら化合物のエンタルピー差が実験的に求められた例は他になく、本結果は時間分解赤外分光法が低エネルギー励起三重項状態の観測、特にエネルギーの決定に非常に有効であることを示唆するものである。一方、4'-CH₃-アセトフェノン(図2(b))では4'-CH₃O-置換体と同様に、温度上昇に伴った低波数バンドの相対強度の増大が認められたが、その程度は小さく、 $\pi\pi^*$ T₁、 $n\pi^*$ T₂状態間のエンタルピー差は 1.2 ± 1.2 kJ mol⁻¹と求められた。また、アセトフェノン(図2(c))では顕著なバンド強度比の温度依存性は認められず、これは $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態間のエンタルピー差が非常に小さいことを示している。置換基をCH₃O-からCH₃-、H-と変えるのに伴い $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態間のエンタルピー差が減少した本研究結果は、置換基効果により $\pi\pi^*$ 、 $n\pi^*$ 状態のエネルギー準位が反転するとする従来の描像ともよく一致している。

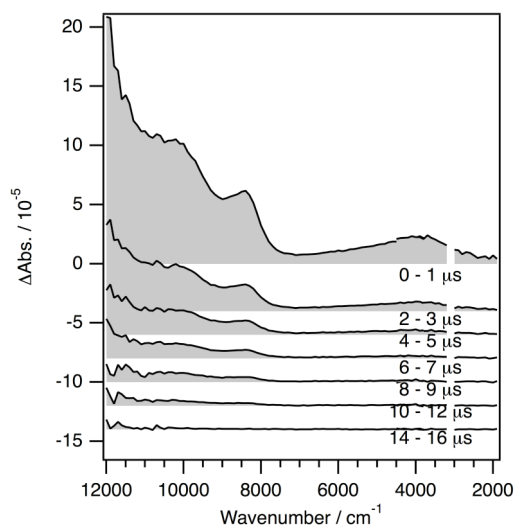


図1. 4'-CH₃O-アセトフェノン/ベンゼン溶液の時間分解近赤外スペクトル。

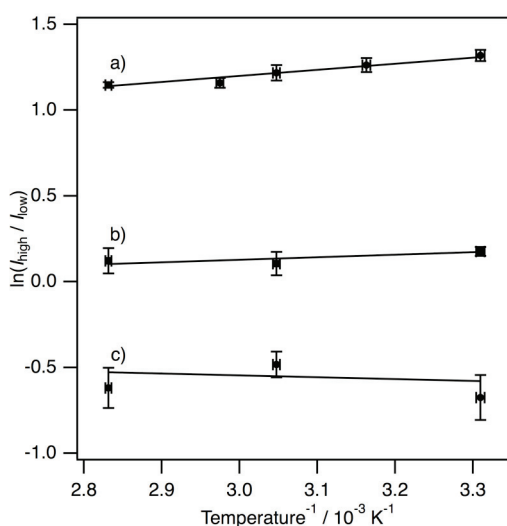


図2. バンド強度比 ($\ln(I_{\text{high}}/I_{\text{low}})$) vs. 温度の逆数プロット ($1/T$): 4'-CH₃O-アセトフェノン (a), 4'-CH₃-アセトフェノン (b) and アセトフェノン (c).

【参考文献】

- [1] S. Yabumoto, S. Sato, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **416** (2005) 100-103.