

4P026

フェニレンエチニレン誘導体の光誘起分子内電荷移動反応に対する アクセプター配置の効果

(阪大・院基礎工・極量セ*, 岡山理大工**) ○村松正康*, 伊都将司*, 長澤 裕*,
宮坂 博*, 松尾大輔**, 鈴間喜教**, 折田明浩**, 大寺純蔵**

【序】極性溶媒分子の動的な運動は、荷電状態や分極した溶質のエネルギーの揺らぎを与える。そのため、溶媒和は極性溶媒中における電子移動反応における反応座標として重要な役割を果たすと考えられてきた。実験的にも、極性溶液中における実効的な最高の電子移動速度には、溶媒和ダイナミクスの時間（の逆数）と同程度のものも多く見出されており、溶媒和過程が反応速度を律することを示唆している。

一方、イオン液体中における電子移動反応では、光誘起電荷分離過程（電子移動反応：CT）と電荷分離状態からの CT 発光の動的ストークスシフト（溶媒和過程）を時間分解測定した結果、溶媒和の時間スケールよりも、数桁以上速く電子移動反応が進行することを見出した。これはイオン液体系の溶媒和には、大きな時間・空間階層性が存在し、速い電子移動過程と遅い時間で進行する動的なストークスシフトでは、これらに影響を与える溶媒分子の数やその空間スケール、時間スケールが異なることを示唆する。このような背景をもとに、今回はドナー(D)–アクセプター(A)間の配置を変化させたフェニレンエチニレン誘導体を用いて、光誘起分子内電子移動反応のダイナミクスや分極構造の安定化のダイナミクス、これらを支配する因子の解明を目的とし、時間分解蛍光測定を行なった。

【実験】 図 1 に示すフッ素置換部位の異なる 4 種類のフェニレンエチニレン誘導体を合成、精製し測定に用いた。電荷分離ダイナミクスの観測には、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波(350nm)を励起光として、時間相関単一光子係数法（時間分解能約 20ps）による時間分解蛍光測定を行なった。

電子移動反応および溶媒和過程を詳細に追跡するため、粘度が高いイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide を溶媒とした。イオン液体は、活性炭およびカラムクロマトグラフィによる精製を行なった。また水による溶媒和ダイナミクスへの影響を除去するため、40°C 程度で加熱しながら、一晚以上減圧乾燥処理を行なった後、試料を作成し測定に用いた。また比較のため、通常極性溶媒としてアセトニトリルを用いた。

【結果・考察】 フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトルを図 2,3 に示す。AADD 構造により分子全体として大きな双極子構造を持つ M16 系では、装置の時間分解能である励起後 20ps 以内に電荷分離反応が完了し、その後、数 ns までの時間領域で溶媒和による安定化に伴う電荷分離状態の蛍光ピークの低波数シフトが観測された（図 2a）。このダイナミックスト

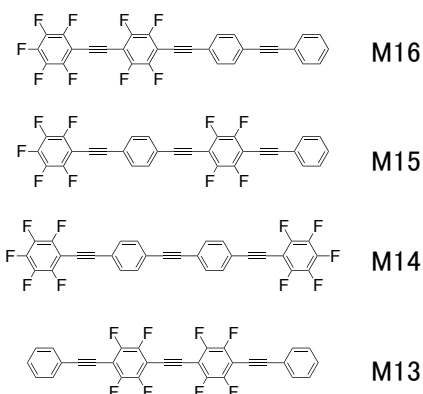


図 1 フェニレンエチニレン誘導体の分子構造

ークスシフトの時定数は同じイオン液体中における 9,9'-bianthryl の電荷分離状態蛍光のシフト¹とほぼ同じ時間スケールであり、溶質周辺の溶媒のわずかな揺らぎによって電荷分離反応が高速に進行した後、溶媒和により電荷分離状態が安定化されていく挙動を観測したものと考えられる。

一方、分子全体としては大きな双極子構造を持っているが、ADAD 構造を持つ M15 系では、異なる挙動が観測された。励起直後には主に電荷分離していない状態からの発光が観測されるが、励起後数 ns の領域で相対的に低波数のブロードな蛍光強度が強くなっており、電荷分離反応がゆっくりと進行していることが示唆される。しかし、その時定数は数 ns 以上であり、M16 系と比較して 3 桁以上遅い (図 2b)。

DAAD の対称構造を持つ M13 のイオン液体中の時間分解スペクトル (図 3a) も励起直後には、電荷分離していない状態の蛍光が観測されるが、数 ns までの時間領域で電荷分離状態からの蛍光が低波数側に観測されるとともに、この電荷分離状態からの蛍光が、レッドシフトしていく様子が観測された (図 3a)。

一方、アセトニトリル溶液中の M13 系のスペクトル (図 3b) は、励起直後から高波数 ($26 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) の局在励起 (LE: 非電荷分離) 状態と低波数 ($24 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) の電荷分離 (CT) 状態のスペクトルを示し、その相対的な強度は励起後の時間には依存しなかった。アセトニトリル中の溶媒和は数ピコ秒以内に完了するので、装置の時間分解能の間に CT と LE 状態の間の平衡が達成されているものと解釈できる。一方、イオン液体では溶媒和が遅いため、時間の経過とともに CT 状態が溶媒和により安定化し、その結果平衡における CT (電荷分離、電荷移動状態) と LE (局在励起状態) の存在比が変化していると考えられる。すなわち、拡散的溶媒和によって電子移動が進行するように見える場合でも、実質的には溶媒のわずかな揺らぎで電荷分離は進行しており、その後の溶媒和過程が、CT / LE の存在比を変えているため、拡散過程が電子移動を支配しているように観測されたと考えられる。現在、DA 間の相互作用の大きさの異なる別の系を用いた測定も行っており、これらの結果とも比較考察を行いながら、詳細な議論を行う。

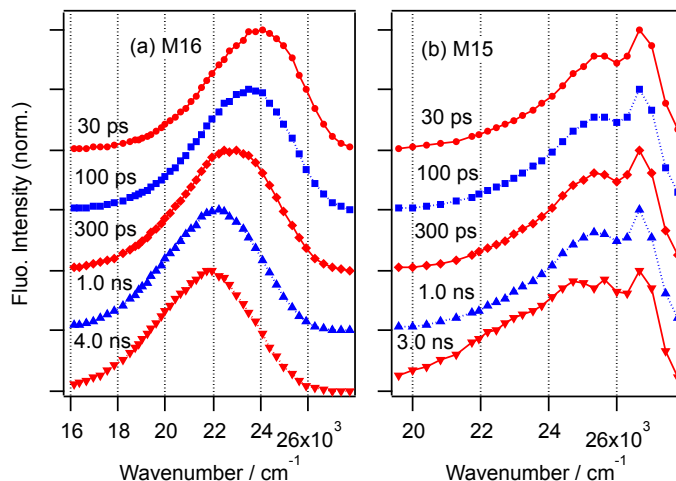


図 2 M16(a)および M15(b)のイオン液体中での蛍光スペクトル時間変化

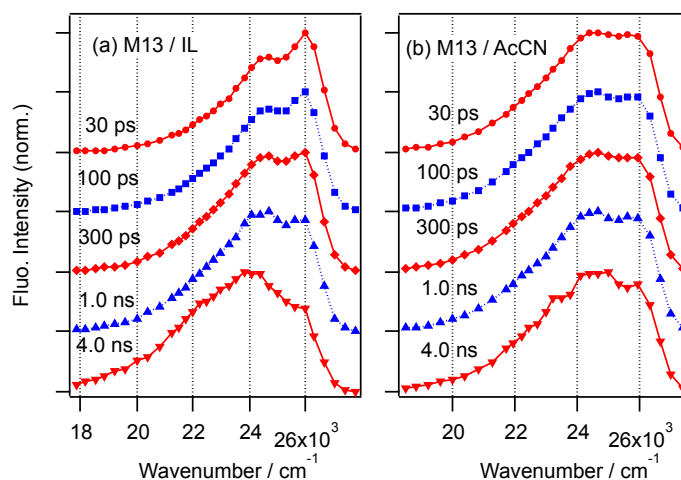


図 3 M13 のイオン液体:IL 中(a)およびアセトニトリル:AcCN 中(b)での蛍光スペクトル時間変化