

極性有機溶媒におけるシアノビアントリルの
光誘起超高速分子内電荷分離過程

(阪大院基礎工・極量セ*, JST さきがけ**) ○竹内英介*, 村松正康*, 片山哲郎**,
伊都将司*, 長澤裕*, **, 宮坂博*

Photoinduced Ultrafast Intramolecular Charge Separation Process of
10-Cyano-9,9'-Bianthryl in Polar Solvents.

(Osaka Univ. and KYOKUGEN*, JST PRESTO**)

Eisuke Takeuchi*, Masayasu Muramatsu*, Tetsuro Katayama**, Syoji Ito*,
Yutaka Nagasawa***, Hiroshi Miyasaka

【序】イオン液体は有機物のカチオンとアニオンから成る室温でも液体の有機塩であり、新規の溶媒として応用が期待されている。極性有機溶媒の溶媒和では溶媒分子の回転拡散による再配向過程が大きな役割を果たすが、イオン液体はカチオン、アニオンそれぞれが拡散可能であるため通常の極性有機溶媒とは異なった溶媒和ダイナミクスが期待される。我々は、このイオン液体の特異な溶媒和構造が化学反応に及ぼす影響に着目し研究を行ってきた。今回は、超高速電荷分離過程と溶媒和ダイナミクスに対する初期の溶媒分子の配向の影響を明らかにするために、光誘起により分子内電荷分離(ICS)を起こす非対称的な構造をした 10-cyano-9,9' -bianthryl (CBA)についてフェムト秒時間分解分光測定を行い、極性溶媒である acetonitrile(ACN)中、溶質に無極性の対称的な構造をした 9,9' -bianthryl (BA)を用いた場合との比較を行った。

【実験】分子内電荷分離過程の観測にはフェムト秒レーザー光源として Ti:Sapphire レーザー励起 NOPA からの出力 420nm (パルス幅約 30fs) を用いて、フェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルの測定を行った。溶媒にはイオン液体 N, N- diethyl-N-(methoxyethyl)ammonium tetrafluoro- borate (Deme BF₄)、極性有機溶媒 ACN を用いた。図 1 に測定に用いた溶質 CBA, BA 及びイオン液体 Deme BF₄ の構造を示した。イオン液体は 40℃程度で加熱しながら、一晚減圧乾燥処理を行った後に試料を作成し測定に用いた。

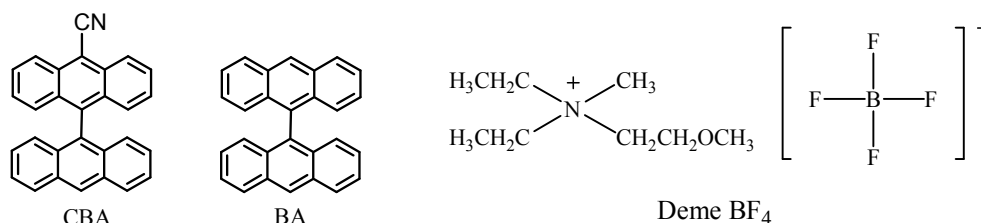


図 1 溶質 CBA, BA 及びイオン液体 Deme BF₄ の構造

【結果と考察】

図2にCBA/Deme BF₄系のフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルを示す。参照化合物のスペクトルとの比較から、励起直後0.1 psまでの時間領域のスペクトル変化は、局所励起状態から電荷分離状態が生成する過程に同定できる。すなわち、このイオン液体中ではICSは約0.1ピコ秒以内に超高速に進行することがわかった。図3にDemeBF₄, Acn中における吸光度の時間変化を示した。672 nmでICSの時定数(約59 fs)は2つの系でほぼ同じであることがわかった。

シアノ基を持つCBAは、基底状態でも双極子モーメントを有するため励起前からすでに周囲の溶媒がある程度配向しており、この配向が光励起後のCT反応に有利に働くためBA/Deme BF₄系と比較すると超高速のICSが可能となったと考えられる。

励起後0.1 psから900 psの時間領域では、吸収帯がブロードになるとともに720 nm付近に新たな吸収帯が現れた。一方、粘度の小さなACN中ではこのスペクトル変化は数ps以内に完了した。CBAは基底状態では2つのアントリル基がほぼ直行した構造をとるが、励起平衡状態ではその角度が小さくなると考えられる。したがって、励起後0.1 ps以降の時間領域でのスペクトル変化は電荷分離後の構造変化に対応すると考えられる。すなわち、CBA/

イオン液体系では通常の拡散的溶媒和と比べると超高速に電荷分離反応が進行した後、このような構造変化が進行することが明らかになった。講演ではBAの系の結果も含め、溶媒和ダイナミクスと電荷分離反応の関係について議論を行う。

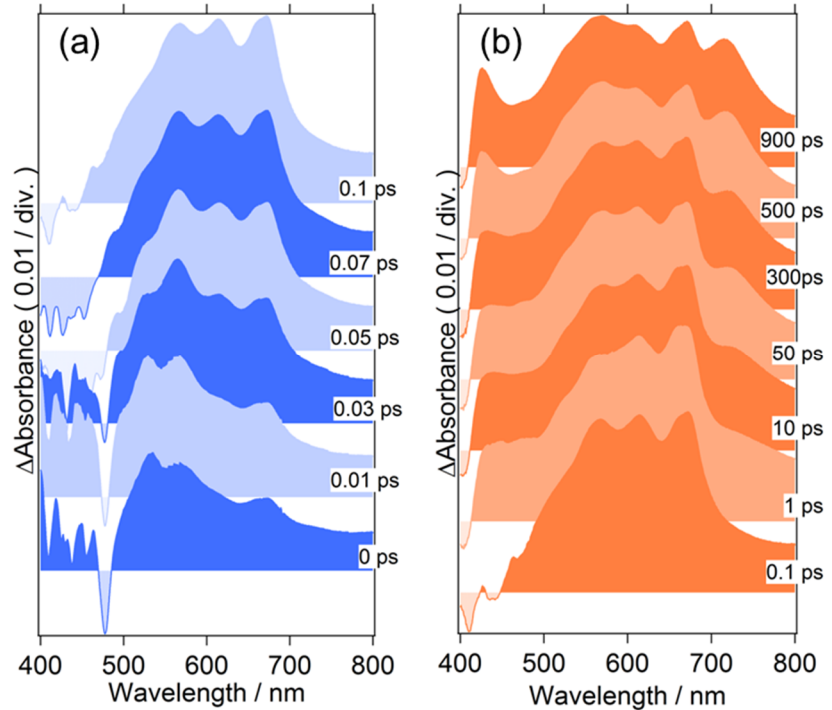


図2 CBA/Deme BF₄系の過渡吸収スペクトル
(a) 0 ps ~ 0.1 ps (b) 0.1 ps ~ 900 ps

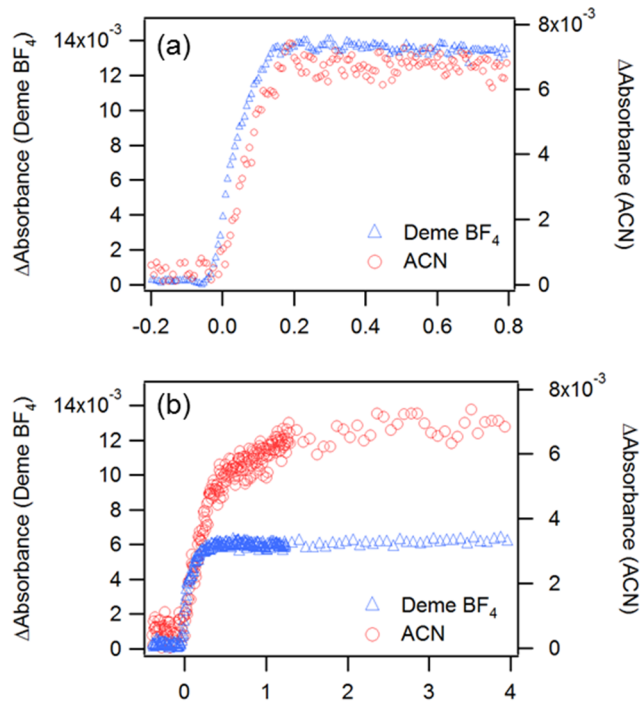


図3 Deme BF₄及びACN中の吸光度の時間変化
(a) 672 nm (b) 712 nm