

2D07

減衰全反射遠紫外分光法と量子化学計算による、 ベンゼンと一置換ベンゼンの液相における $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の研究

(関西学院大学*, 近畿大学**, 分子科学研究所***)

○植松祐貴*, 森澤勇介**, 江原正博***, 尾崎幸洋*

Study of $S_0 \rightarrow S_3$ Transition for the Liquid Benzene and Mono-substituted Benzenes by using Far-ultraviolet Spectroscopy And Quantum Chemical Calculations

(Kwansei Gakuin Univ.*, Kinki Univ.** , Institute for Molecular Science***)

○Yuuki Uematsu*, Yuusuke Morisawa**, Masahiro Ehara***, Yukihiro Ozaki*

【序論】ベンゼンとその誘導体は基礎的な化合物であるが、遠紫外領域 (120~200 nm) において非常に強い吸光係数をもつため、これまでは気体状態における遠紫外スペクトルしか測定されていなかった。しかし、当研究室で開発された減衰全反射法を用いた遠紫外分光器 (ATR-FUV) により、液体状態におけるそれらの遠紫外スペクトルを簡便に測定できるようになった¹。本研究では、ベンゼンと7種類の一置換ベンゼンについて、それらの純液体および希釈溶液の遠紫外スペクトルの測定を行った。

【実験】ベンゼンと7種類の一置換ベンゼンの純液体および、シクロヘキサン溶液を調製し、ATR-FUV を用いて遠紫外スペクトルの測定を行った。観測した ATR-FUV スペクトルに対し、屈折率の影響を除くために Kramers-Kronig 変換を行い、吸収係数(κ)を算出した。さらに吸収係数(κ)から、モル吸光係数(ϵ)を算出した。

【結果・考察】ベンゼンの純液体およびシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル (図 1) には、3つのバンド (180, 200, 260 nm) が観測された。これらのバンドは、気体ベンゼンで観測されたのと同様に、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移 (HOMO \rightarrow LUMO 遷移) によるバンドである。180, 200, 260 nm のバンドに対応する電子遷移は、既約表現を用いてそれぞれ $1A_{1g} \rightarrow 1E_{1u}$ ($S_0 \rightarrow S_3$)、 $1A_{1g} \rightarrow 1B_{1u}$ ($S_0 \rightarrow S_2$)、 $1A_{1g} \rightarrow 1B_{2u}$ ($S_0 \rightarrow S_1$) のように表わされる。また $S_0 \rightarrow S_2$ と $S_0 \rightarrow S_1$ は振電遷移によるものであるのに対し、 $S_0 \rightarrow S_3$ は許容遷移によるものであるため3つのうち最も強いバンドとして観測される。

今回、これら3つの遷移のうち、溶液濃度に対する変化が最も大きな $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移に注目した。実験結果において、溶液濃度が増加するにつれて $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるピークの位置が長波長シフトすると共に、その ϵ の値が減少する傾向が見られた (図 2, 3)。この傾向は、透過法によるベンゼン溶液の測定結果にも見られた²。

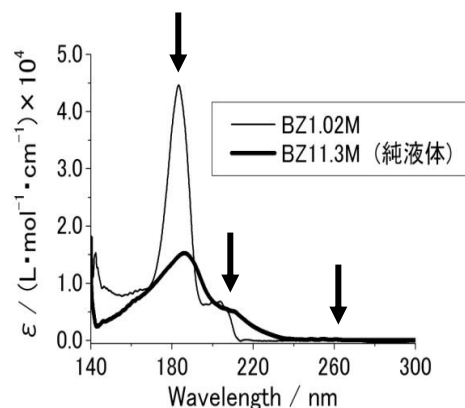


図 1. ベンゼンの純液体および、そのシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル

$S_0 \rightarrow S_3$ 遷移によるバンドについて、ベンゼン分子同士の相互作用に着目して考察した。気体状態におけるベンゼン分子は、相互作用せずそれぞれが独立して存在していると考えられる。一方、液体状態におけるベンゼン分子は、会合して $\pi-\pi$ スタッキングや T 型スタッキングと呼ばれる配置をとる³。さらにベンゼンの純結晶は、すべてのベンゼン環が交互に $\pi-\pi$ スタッキングと T 型スタッキングをとった構造であることが知られている⁴。したがって、ベンゼン溶液について、溶液濃度が増加するにつれてベンゼン分子の会合体の増加がおり、会合体形成により、ピークの長波長シフトと ϵ の減少傾向が表れたと考えられる。また、 $S_0 \rightarrow S_2$ 遷移は溶媒効果が小さいことから、 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の変化は励起状態の溶媒による変化が顕著に表れていると考えられる。このことから、 $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の溶媒効果の研究は π 電子の相互作用によるベンゼン環の励起電子状態の変化を表すものであり、興味深い。このことを考察するために、ベンゼンとベンゼンクラスターの量子化学計算を用いた検討を行った。

次に、一置換ベンゼンの遠紫外スペクトルの比較を行った。全ての試料のスペクトルにおいて、ベンゼン溶液と同様に溶液濃度の増加に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の ϵ の値の減少が見られた。また、アニリンのように置換基に非共有電子対が存在する場合、ベンゼン環の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による 3 つのピークに加えて、 $n \rightarrow \pi^*$ 遷移によるピークが観測された (図 4)。

【参考文献】

- 1 : Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, **66**, 1-25 (2012)
- 2 : Vladimir O. Saik et al. *J. Phys. Chem.* **99**, 4406-4413 (1995)
- 3 : Georgia B. McGaughey et al. *J. Biol. Chem.* **273**, 15458-15463 (1998)
- 4 : E. G. Cox, *Reviews of Modern Physics*, **30**, 159-162 (1958)

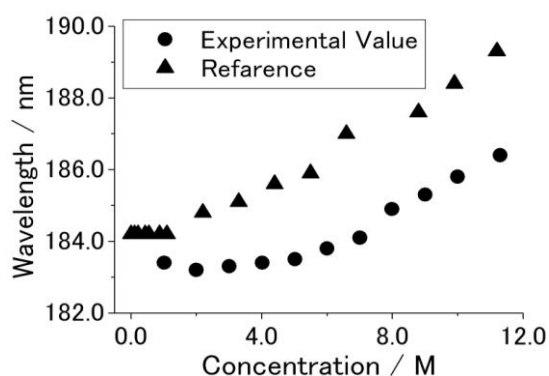


図 2. ベンゼン溶液の濃度に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移のピーク位置の変化

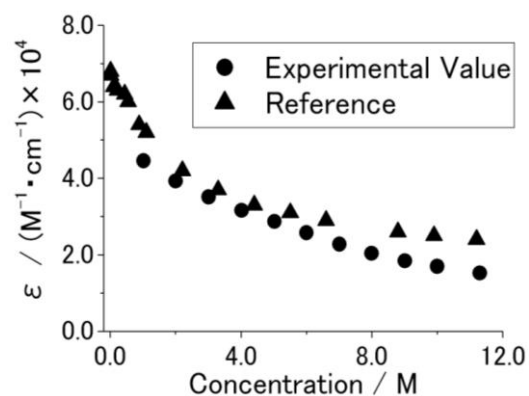


図 3. ベンゼン溶液の濃度に対する $S_0 \rightarrow S_3$ 遷移の ϵ の極大値の変化

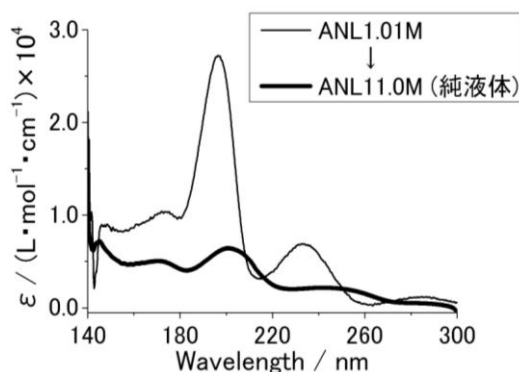


図 4. アニリンの純液体および、そのシクロヘキサン溶液の遠紫外スペクトル