

3P007

超音速ジェット分光法を用いた
(*p*-トリフルオロメチルフェニル)ペンタメチルジシランの
分子内電荷移動反応の研究

(北里大理¹, 北里大院理²) ○高橋 潤平¹・加藤 凌太²・石川 春樹¹

Intramolecular charge-transfer process of
(*p*-trifluoromethylphenyl)pentamethyldisilane in the jet-cooled condition
(Kitasato Univ) ○Jumpei Takahashi, Ryota Kato, Haruki Ishikawa

【序】有機ケイ素化合物は対応する炭素化合物と異なる光物理的、化学的挙動を示すことが知られている。その1つにフェニルジシラン類の分子内電荷移動 (Intramolecular Charge-Transfer; ICT) 反応がある。フェニルジシランを紫外光で励起すると、生成した局所励起 (LE) $\pi\pi^*$ 状態において $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道の電子が π

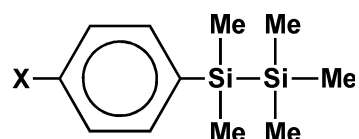


図1 フェニルジシラン

軌道に移動した電荷移動 (CT) $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$ 状態を生成する。そのため、発光スペクトルには、LE状態からの蛍光 (LE 蛍光) と CT 状態からの蛍光 (CT 蛍光) の二重蛍光が現れる。CT 蛍光は大きくストークスシフトし、ブロードで構造がないことが特徴である。我々はフェニルジシラン類の ICT 反応機構やそれに伴う分子内・分子間の構造変化を明らかにするために、超音速ジェット分光法を用いた研究を行ってきた。これまでに図1中の置換基 X をシアノ基にした(*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS) が、気相極低温孤立状態でも ICT 反応を起こし CT 蛍光を発すること、反応においてフェニル基に対してジシラニル基がねじれる TICT 型構造変化を起こすことを明らかにした[1, 2]。さらに溶媒和クラスターを用いて ICT 反応にともなう溶媒再配向過程の実時間観測を行い、2段階の再配向が起こることも見出している[3]。しかしながら、溶液では多くのフェニルジシラン類が ICT 反応を示すのに対し、気相では、CPDS の観測のみにとどまっていた。観測例を増やし比較検討することができれば、フェニルジシラン類の ICT 反応の理解をより深化することができる。気相中で ICT 反応を起こす候補として、CT 状態を安定化すると考えられる電子吸引性のトリフルオロメチル基を導入した(*p*-trifluoromethylphenyl)pentamethyldisilane (FPDS) がある[4, 5]。そこで本研究では、FPDS を対象とした超音速ジェット分光を行ったので、これを報告する。

【実験】実験には通常の超音速ジェット分光装置を用いた。測定に十分な蒸気圧を得るために、試料の FPDS は約 50 °C に加熱した。ジェットに対し垂直な方向から紫外レーザー光を照射し、ジェットとレーザーの両方に垂直な方向から蛍光を観測した。分散蛍光 (DF) スペクトルの測定では光電子増倍管の前に分光器 ($f = 350 \text{ mm}$) を挿入した。

【結果と考察】図2(a)に本研究で得られた FPDS の蛍光励起スペクトルを示した。36457 cm^{-1} および 36622 cm^{-1} の強いバンド (A, B) に加え、36635 cm^{-1} のバンド C をオリジンとする低波数のプログレッションが現れた。図2(b), (c)はそれぞれ LE 蛍光, CT 蛍光をモニターして測定した励起スペクトルである。バンド A および B は(c)にのみ現れ、プログレッション C は

(b)にのみ現れることから、異なるスペクトル担体によるものと考えられる。図3にA, Bを励起して測定したDFスペクトルを示した。いずれもCT蛍光のみを示し、そのストークスシフトは 9000 cm^{-1} 以上であった。この値はCPDSに比べても大きなシフトであり、CPDSに続く気相におけるCT蛍光の観測例である。

次に、スペクトル担体帰属のため、種々の検討を行った。

(i) ジェット条件による検討

ノズルの開放に対するレーザーの遅延を短くし、よりホットな条件で測定するとプログレッションCしか現れなかった。これは、CがFPDS単量体のバンドであることを示唆しており、AおよびBの担体はクラスターであると考えられる。

(ii) 水の添加による検討

不純物としては水が考えられるので、試料に水を加えて測定を行った。図2(d)のように、Cと同じ領域にブロードなバンドが現れたので、これをFPDS-H₂Oクラスターのバンドと帰属した。図2(e)に示したように、CT蛍光モニターのスpectrumにもこのバンドが現れたことから、FPDS-H₂OクラスターはICT反応を示すことがわかった。FPDSは単量体ではCT蛍光を示さず、クラスターになるとCT蛍光を示すという結果であり、FPDSのICT反応における溶媒和の効果に興味を持たれる。

現在、A, Bの帰属を行うべく研究を進めており、講演ではその結果も合わせて報告する。

【謝辞】本研究の予備的研究は東北大学大学院理学研究科で行われました。FPDSを合成いただいた田島裕子博士、吉良満夫名誉教授、予備実験に実施に関して島貫洋一氏、三上直彦名誉教授に感謝致します。

- [1] Tajima, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7400 (1997).
- [2] Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **109**, 8959 (2005).
- [3] Ishikawa, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117 (2007).
- [4] Kira, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3116 (1993).
- [5] 島貫洋一 東北大学大学院理学研究科 修士論文 (1999).

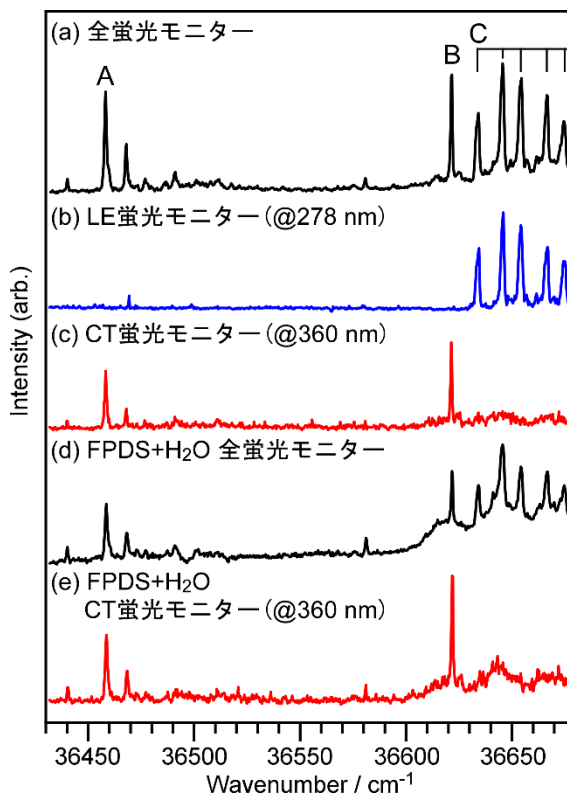


図2 FPDSおよびFPDS-H₂Oの蛍光励起スペクトル測定条件は図中に示した通りである。

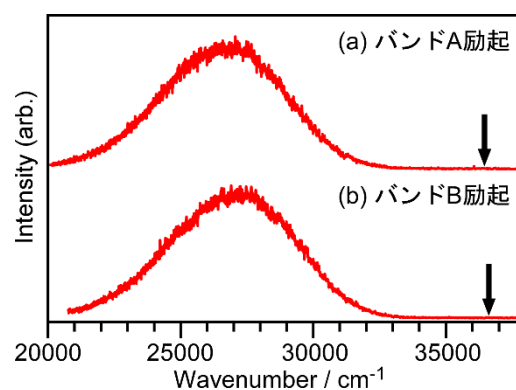


図3 分散蛍光スペクトル
各矢印は励起波数を示す。