

9H-フルオレンの分子内水素移動と最低励起三重項状態

農工大院・BASE

○熊倉健太, 赤井伸行, 中田宗隆

Intramolecular hydrogen-atom transfer and the lowest excited triplet state of 9H-fluorene

○Takehiro Kumakura, Nobuyuki Akai, Munetaka Nakata

Graduate School of BASE, Tokyo University of Agriculture and Technology

【Abstract】

Photoreaction mechanism of 9H-fluorene in low-temperature argon matrices was investigated by Fourier-transform infrared (IR) spectroscopy. To identify the photoproduct, the density-functional-theory method was used to optimize the geometrical structures and to estimate the IR spectral patterns of candidates. By a comparison of the observed IR spectrum with the predicted spectral patterns, the photoproduct produced after UV ($\lambda > 275$ nm) irradiation was identified as 1H-fluorene yielded from 9H-fluorene by intramolecular hydrogen-atom transfer. In addition, infrared spectrum of 9H-fluorene in the lowest electronically excited triplet (T_1) state produced during UV irradiation was measured.

【序】

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons : PAHs) は星間物質の一つであり、中性状態の PAHs や、イオン化・脱水素化された PAHs は DIBs (diffuse interstellar absorption bands) や UIR (unidentified infrared emission) バンドの候補であると考えられている。そのため、宇宙空間を模した実験系であるマトリックス単離法を用いて、イオン化あるいは脱水素化された PAHs の赤外吸収スペクトルや電子吸収スペクトルが測定されてきた [1]。PAHs のイオン化あるいは脱水素化は、紫外光によっても引き起こされることが報告されている。たとえば、マトリックス単離したナフタレンに対して $\lambda > 250$ nm の紫外光を照射することにより、ラジカルカチオンが生成することが報告された [2]。しかし、このような紫外光による PAHs の光反応に関する研究は少なく、一部の PAHs の光反応に関する知見しか得られていない。そこで本研究では、マトリックス単離した PAHs の光反応機構の解明を目的として、9H-フルオレン(Fig. 1(a))に注目した。

また、9H-フルオレンは比較的長いりん光寿命を持つことから、時間分解ラマン分光法などを用いて最低電子励起三重項(T_1)状態の振動スペクトルが測定されてきた [3]。本研究では、紫外光で電子励起しながら赤外吸収スペクトルを測定することで、 T_1 状態の9H-フルオレンの振動バンドを検出できたので報告する。

【実験】

高真空下において、室温で気化させた9H-フルオレンを Ar ガスで希釈し、約 12 K まで冷却した CsI 基板の上に 120 分かけて堆積させ、マトリックス試料を作成した。光学フィルターで波長を選択し、超高圧水銀灯を用いて試料に紫外光を照射した。紫外

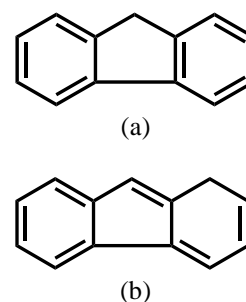


Fig. 1 Structures of 9H-fluorene (a) and 1H-fluorene (b)

光照射中および照射前後に FT-IR (Jeol, JIR-7000) を用いて赤外吸収スペクトルを測定した (分解能 : 0.5 cm^{-1} , 積算回数 : 100 回)。また、汎関数に B3LYP/6-31++G(d,p) を用いて、密度汎関数法(DFT)で 9*H*-フルオレン (基底(S_0)状態および T_1 状態) と 1*H*-フルオレン(Fig. 1(b))の構造最適化および振動スペクトルパターンの計算を行った。

【結果・考察】

マトリックス試料に対して、紫外光 ($\lambda > 275 \text{ nm}$) を 70 分間照射した後に測定したスペクトルから、照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 2(a) に示す。スペクトル(a)で下向きバンドは反応物である 9*H*-フルオレンのバンドである。一方、上向きに現れた光反応生成物のバンドは、計算スペクトルパターン Fig. 2(b) との比較により、9*H*-フルオレンから分子内水素移動により生成した 1*H*-フルオレン (Fig. 1 (b)) であることが明らかになった。さらに、 $\lambda > 275 \text{ nm}$ の紫外光照射により生成した 1*H*-フルオレンに対して、 $\lambda > 325 \text{ nm}$ の紫外光を照射することで、9*H*-フルオレンへと逆異性化した。つまり、9*H*-フルオレンと 1*H*-フルオレンは、照射波長に依存した可逆的分子内水素移動を起すことが判明した。発表では、計算した異性体間のエネルギー差や遷移エネルギー、生成物の垂直遷移エネルギーに基づいて 9*H*-フルオレンの光反応機構について議論する。

また、 $\lambda > 275 \text{ nm}$ の紫外光照射を止めた後に、試料から青色の発光が約 20 秒間かけて消えていく様子を確認した。そこで、紫外光を照射しながら赤外吸収スペクトルを測定した。紫外光照射中から照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを Fig. 3(e) に示す。スペクトル(e)の下向きには反応物である S_0 状態の 9*H*-フルオレンのバンドが現れた。一方上向きには、紫外光照射前後の差スペクトル Fig. 3(d) では確認できなかった光励起過渡種のバンドが現れた。光励起過渡種のバンドは、 T_1 状態の 9*H*-フルオレンの計算スペクトルパターン Fig. 3(f) で再現することができた。実測値の $769, 977 \text{ cm}^{-1}$ を環の面内変角振動、 679 cm^{-1} を C-H 面外変角振動、 $1314, 1338, 1415 \text{ cm}^{-1}$ を環の伸縮振動、 1424 cm^{-1} を CH_2 のはさみ振動に帰属した。実測したバンドの振動数はスケーリング後の計算値 (スケーリングファクター : 0.98) と 17 cm^{-1} 以内で一致した。発表では、9*H*-フルオレンの T_1 状態と S_0 状態間の幾何学的構造や電子分布の変化について議論する。

【参考文献】

- [1] J. Szczepanski et al., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 63 (2002)
- [2] S. Kudoh et al., *J. Mol. Struct.*, **475**, 253 (1999).
- [3] G. Buntinx et al., *Laser Chem.*, **10**, 333 (1990)

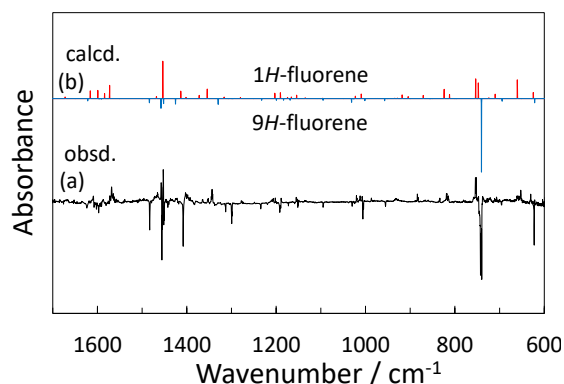


Fig. 2 (a) Difference spectrum between spectra measured after (70 min) and before irradiation; (b) Calculated spectral patterns of 9*H*-fluorene and 1*H*-fluorene on the lower and upper sides, respectively.

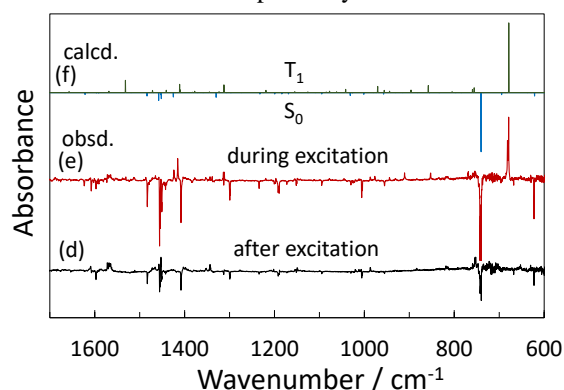


Fig. 3 (d) Difference spectra between spectra measured after (7.5 min) and before UV irradiation; (e) measured during and before UV irradiation; (f) Calculated spectral patterns of S_0 and T_1 states for 9*H*-fluorene on the lower and upper sides, respectively.