

# 1Pa066 マトリックス単離赤外分光法と密度汎関数法を用いた 最低電子励起三重項状態の研究

(東農工大院 BASE) ○赤井伸行, 工藤聡, 中田宗隆

【序】電子基底 ( $S_0$ ) 状態の分子構造はマイクロ波分光や電子回折などの直接的な方法で決定できる。しかし、電子励起状態の分子構造については、直接的な決定も量子化学計算もそれほど容易ではない。我々は、これまでに、ナフタレンの最低電子励起三重項 ( $T_1$ ) 状態のラマン散乱および赤外吸収スペクトルを測定して、密度汎関数法の電子励起状態への応用の可能性を示唆した [1]。今回は、マトリックス単離した 8 種類のシアノ基置換芳香族化合物の  $T_1$  状態の赤外吸収スペクトルを測定し、密度汎関数法が電子励起状態の振動スペクトルパターンを再現できるかどうかについて、さらに検討を行った。

【実験方法】試薬にはベンズニトリル, *o*-, *m*-, *p*-ジシアノベンゼン, 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン, テトラシアノピラジン, 2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノピラジン, 1,4-ジシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンを用いた。加熱して気化させた各試料をアルゴンガスで希釈し、約 16 K に冷却した CsI 基板上に吹きつけてマトリックス単離した。測定には FTIR (JEOL, JIR-7000) を用いて、分解能  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , 積算回数 64 回で測定した。励起光源には超高圧水銀灯を用いて、水フィルターと光学フィルターで波長選択を行った。密度汎関数法 (DFT/B3LYP) 計算は Gaussian98 プログラムで行った。基底関数には 6-31+G\*あるいは 6-31++G\*\*を用いて、各分子の  $S_0$  状態および  $T_1$  状態のエネルギー計算、構造最適化および振動数計算を行った。

【結果と考察】マトリックス単離した試料を紫外光で励起すると、励起光の照射を止めた後も試料からの発光が数秒間観測された。紫外光を照射しながら赤外吸収スペクトルを測定すると、ベンズニトリルと *m*-ジシアノベンゼンを除いて、光励起過渡種のスペクトルが得られた。図 1 (a) は紫外光照射中に測定したスペクトルから照射後に測定したスペクトルを差し引いた *p*-ジシアノベンゼンのスペクトルである。\*のついたバンドは大気中の二酸化炭素のバンドである。上向きのバンドが紫外光照射中にのみ観測できる光励起過渡種のバンドである。図 1 (b) は DFT/B3LYP/6-31++G\*\* 計算によって得られた *p*-ジシアノベンゼンの赤外吸収スペクトルパターンである。 $T_1$  状態の計算結果を上向きに、 $S_0$  状態を下向きに示した。DFT 計算によるスペクトルパターンは実測スペクトルとほぼ一致している [2]。 $S_0$  状態では  $2244 \text{ cm}^{-1}$  に観測されていた  $\text{C}\equiv\text{N}$  伸縮振動が、 $T_1$  状態では  $1993 \text{ cm}^{-1}$  に強い吸収強度を伴って観測された。この約  $250 \text{ cm}^{-1}$  の低波数シフトはシアノ基 ( $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) が累積二重結合性 ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ) を帯びたためであると推測される。DFT 計算によって得られた最適化構造 (図 2) もこの推測を支持する。すなわち、 $S_0$  状態に比べて  $T_1$  状態では  $\text{C}-\text{N}$  結合長が  $0.016 \text{ \AA}$  長くなり、 $\text{C}_1-\text{C}_2$  結合長は  $0.047 \text{ \AA}$  短くなった。また、芳香環を

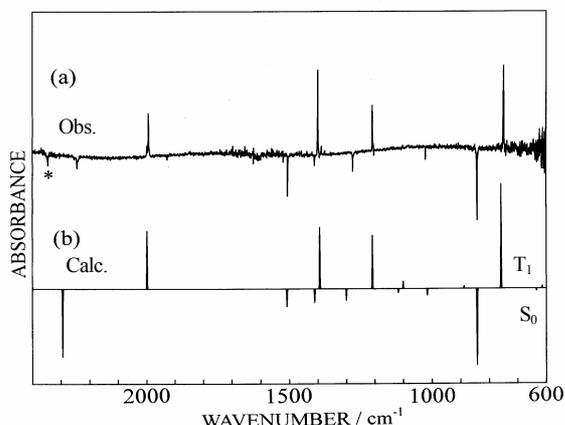


図 1. *p*-ジシアノベンゼンの赤外吸収スペクトル

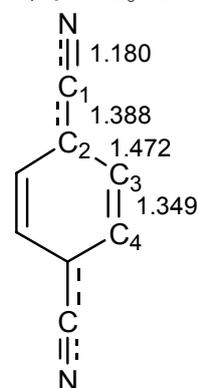


図 2. *p*-ジシアノベンゼンの  $T_1$  状態の最適化構造 (数字は結合距離 /  $\text{\AA}$ )

形成する C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> および C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 結合長は T<sub>1</sub> 状態では 1.472 および 1.349 Å であり、*p*-ジシアノベンゼンの T<sub>1</sub> 状態の構造は *p*-キノン性を帯びた構造であることがわかった[2]。

同様に、*o*-ジシアノベンゼンの光励起過渡種でも、DFT 計算による T<sub>1</sub> 状態についての赤外吸収スペクトルパターンは実測スペクトルをよく再現することができた。また、C≡N 伸縮振動バンドは 2242 cm<sup>-1</sup> から 2070 cm<sup>-1</sup> への低波数シフトが観測された。T<sub>1</sub> 状態の最適化構造は *o*-キノン性を帯びた構造であるという結論が得られた[2]。

1,2,4,5-テトラシアノベンゼンの紫外光照射中に測定したスペクトルから照射後に測定したスペクトルの差を図 3 (a) に示した。図中の\*と†のついたバンドはそれぞれ大気中の二酸化炭素とマトリックス中に混入した水によるバンドである。光励起過渡種のスペクトルは DFT 計算で求めた T<sub>1</sub> 状態の赤外吸収スペクトルパターン(図 3 (b))とよく一致している。光励起過渡種のバンドのうち、対応する計算値のない 1348 と 1102 cm<sup>-1</sup> のバンドを結合音に帰属した。また、テトラシアノベンゼンでも C≡N 伸縮振動バンドについて約 150 cm<sup>-1</sup> の低波数シフトと吸収強度の増大が観測された。この赤外吸収スペクトルの変化も DFT 計算によって得られた最適化構造によって理解することができる。すなわち、シアノ基が累積二重結合的になり、隣接した二つのシアノ基に挟まれた C-C 結合が単結合的になっている。同様のことが、テトラシアノピラジンでも確認された[3]。

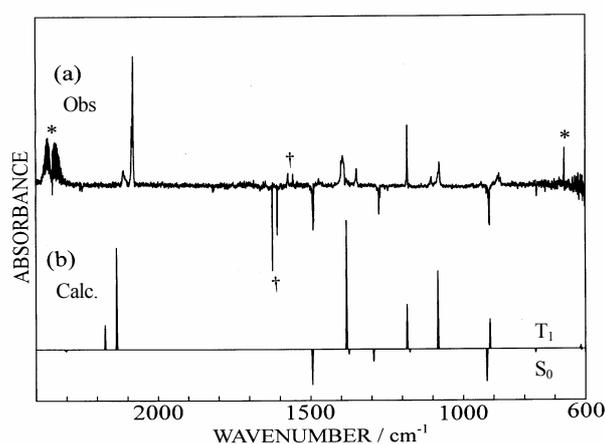


図 3. テトラシアノベンゼンの赤外吸収スペクトル

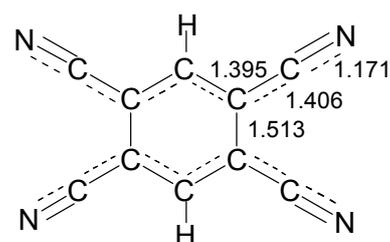


図 4. テトラシアノベンゼンの T<sub>1</sub> 状態の最適化構造 (数字は結合距離 / Å)

2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノピラジンと 1,4-ジシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンについても光励起過渡種の赤外吸収スペクトルを測定することができた。しかし、DFT 計算による T<sub>1</sub> 状態の赤外吸収スペクトルパターンとの一致は充分ではなかった。DFT/B3LYP 計算では、S<sub>0</sub> 状態でもハロゲン原子を多く含む分子種の計算精度が低下することが指摘されており、T<sub>1</sub> 状態でもその傾向が現われたと推察できる。

*m*-ジシアノベンゼンのりん光寿命は *o*-あるいは *p*-置換体よりも長いことが報告されている。また、T<sub>1</sub> 状態が生成する量子収率も *o*-あるいは *p*-置換体と比較して大差はないと推測される。しかしながら、*m*-ジシアノベンゼンの光励起過渡種の赤外吸収スペクトルを測定することはできなかった。また、ベンズニトリルについても T<sub>1</sub> 状態の赤外吸収スペクトルを測定できなかった。これらの理由については、現在、検討中である。

#### 【参考文献】

[1] M. Nakata, S. Kudoh, M. Takayanagi, T. Ishibashi, C. Kato, J. Phys. Chem., 104 (2000) 11304.

[2] N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata, Chem. Phys. Lett., 371 (2003) 655.

[3] N. Akai, I. Miura, S. Kudoh, K. Shigehara, M. Nakata, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press (2003).