

1Pa082 p-ジメチルアミノベンゾニトリルとジメチルアニリンの S₁ 状態における構造変化

(横浜市大総合理¹⁾、金沢大薬²⁾、Queen's 大化学³⁾)

○ 三枝洋之¹⁾ 宮腰直樹²⁾ 向智里²⁾ 深川 智義²⁾ 甲谷 繁²⁾ 中垣 良一²⁾ Robert D. Gordon³⁾

【序】p-(Dimethylamino)benzonitrile (DMABN) は、極性溶媒中で電子励起すると分子内電荷移動反応を起こす代表的な分子で、その構造と励起ダイナミクスについて数多くの研究がなされてきた。基底状態については、梶本ら[1]のマイクロ波スペクトル測定の結果、ジメチルアミノ基の反転(θ)とフェニル基に対する回転(τ)について、ほぼ平面であることがわかっている。また、電子励起状態については高分解能 LIF スペクトルにより、ジメチルアミノ基がねじれている($\tau=30^\circ$)ことが示唆された[1]。本研究では、DMABN の S₁←S₀ スペクトルに現れる低振動モードの解析することにより、S₁ 状態の構造を決定することを目的とした。特に、種々の同位体置換した DMABN や Dimethylaniline (DMA) のスペクトルと比較することで、構造に関する詳細な情報を得ることを試みた。

【実験】用いた DMABN 同位体は、ジメチルアミノ基の重水素置換体-d₆、-h₃d₃ (-CH₃CD₃)、¹⁵N 置換体-C¹⁵N、-¹⁵N(Me)₂、ジメチルアミノ基の ¹³C 置換体-¹³C₂ である。また DMA についてはジメチルアミノ基の重水素置換体 DMA-d₆ を用いた。同位体純度は重水素体で 98%、¹³C と ¹⁵N 同位体では 99%程度である。それぞれの同位体の S₁←S₀ 励起スペクトルは飛行時間型質量選別共鳴 2 光子イオン化法により測定した。

【結果、考察】測定した DMABN 同位体置換体のスペクトルは、重水素体と ¹³C 置換体を除き大きな変化はなかった。このことはスペクトルの低振動構造がジメチルアミノ基の動きに由来していることを示している。DMABN とその重水素置換体の励起スペクトルを図 1 に示した。

Bernstein ら[2]の報告では、-d₆ 体の S₁ オリジンを 65.9cm⁻¹ のバンドと誤った帰属していた。この帰属によると、主なバンドの波数が重水素化すること約 30%低下することになり、Gordon[3]は本研究で見出された付近に真のオリジンが存在することを予測した。

我々が新たに見出したオリジンを用いると、重水素化

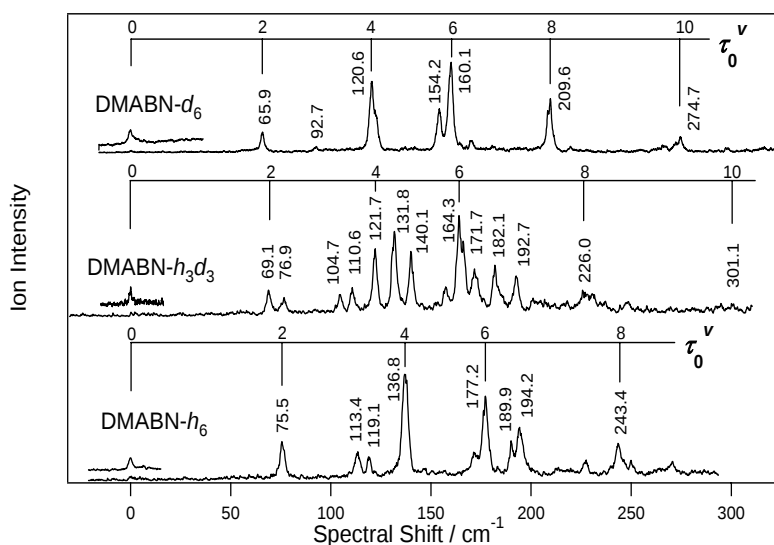


図 1. DMABN とその重水素置換体の S₁←S₀ スペクトル

による振動数低下は約 10%程度（例えば 137 が 121 cm^{-1} ）と見積もられ、これらがジメチルアミノ基の内部回転によるプログレッション(τ_0^v)であることを示唆する。また、DMABN- h_6 スペクトルに現れる 113 cm^{-1} のバンドは、 $-\text{d}_6$ 体では 93 cm^{-1} と約 18%低下していることからジメチルアミノ基の反転によるものと帰属した。更に、非対称な- h_3d_3 同位体では、複雑な構造が観測されるが、これらは主にメチル基の内部回転とのフェルミ共鳴によるものと推定している（例えば 77 や 132 cm^{-1} のバンド）。

図 2 に DMA- h_6 と DMA- d_6 の励起スペクトルを比較した。Weersink ら[4]は、 $-\text{d}_6$ 体の矢印で示したバンドをオリジンと帰属し、この重水素化に伴う振動数低下 ($-\text{d}_6/-\text{h}_6=0.78$) から、低振動の構造を 2 つのメチル基の束縛回転によると結論した。我々は、32903 cm^{-1} の非常に弱いバンドをオリジンとして、スペクトルをジメチルアミノ基の内部回転によるプログレッション(τ_0^v)として帰属し直した。

以上の結果を用いて、回転のハミルトニアン

$$H = -F \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + (V_2/2)(1 - \cos 2\tau) + (V_4/2)(1 - \cos 4\tau) \quad (1)$$

を対角化することにより、ジメチルアミノ基の S_1 のポテンシャルを決定した[5]。ここで、 τ はフェニル基に対する回転角、 F は内部回転定数 ($=h/8\pi^2 c I_{\text{eff}}$ 、 I_{eff} は有効慣性モーメント) である。DMABN- h_6 について得られた結果を図 3 に示す。 S_1 ではジメチルアミノ基は約 26° ねじれており 0° での障壁は 190 cm^{-1} であると見積もられた。これは、梶本らによる結果とほぼ一致しており、スペクトルがジメチルアミノ基の回転に支配されていることを裏付けている。

【文献】[1] Kajimoto *et al.*, Chem. Phys. Lett., 179, 455 (1991). [2] Grassian *et al.*, J. Chem. Phys. 90, 3994 (1989). [3] Gordon, J. Chem. Phys. 93, 6908 (1990). [4] Weersink *et al.*, J. Chem. Phys. 103, 9530 (1995). [5] Saigusa *et al.*, J. Chem. Phys. (in press).

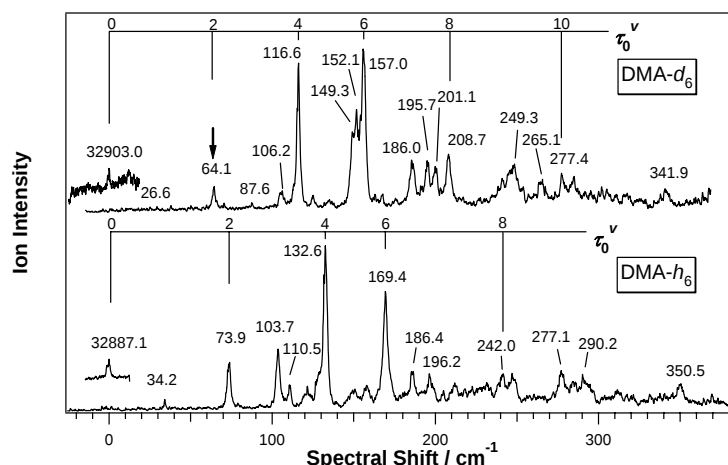


図 2. DMA- h_6 と DMA- d_6 の励起スペクトル

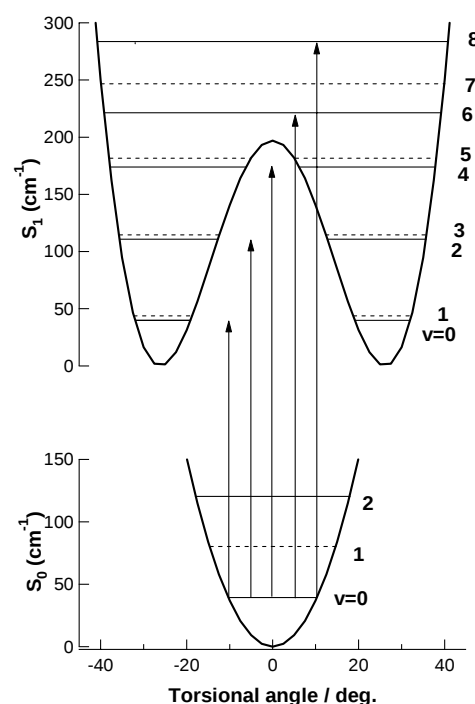


図 3. DMABN の S_1 回転ポテンシャル. 矢印は観測されたプログレッション (図 1 参照) .