

孤立条件下での芳香族環状ケトンの励起状態

～環状構造による歪みについて～

(京大院人環・京大院理*) ○藤田隆訓・稲葉大祐・馬場正昭*

【序論】芳香族カルボニル化合物は三重項状態への項間交差が有効に起こり、孤立分子でも強いりん光を発することはよく知られている。その基本的な分子であるベンズアルデヒドを始めとして、励起状態の振動構造、緩和過程などについて多くの研究が成されている。また、一般に環状分子は混成軌道などで示されているような最も安定とされる結合角をとることができず、歪みを有している。その特徴を見出すような研究は特に電子基底状態で多く行なわれており、歪みに起因する分子構造であったり、大振幅振動である環の反転振動などのポテンシャルなども報告されている。

我々はベンズアルデヒドと電子的に類似し、環状構造をもつ分子である 1-インダノンと 1-テトラロン、ベンゾシクロブタノンについてりん光励起スペクトルを測定した。スペクトルを解析し、電子状態、励起状態の振動構造、項間交差過程について歪みをキーワードとして、議論を進めている。

【方法】サンプルを加熱して気化させ、Ar ガス (1.5 atm.) と混合したものを真空中にひいたチャンバー ($\approx 10^{-5}$ Torr) に噴出し、超音速ジェットを生成した。YAG レーザー励起のパルス色素レーザーを BBO 結晶に通して倍波とし、これを分子線に垂直に照射した。励起分子からのりん光は分子線の下流の光電子増倍管で検出し、フォトンカウンターで光子を計数してそれを強度として記録し、りん光励起スペクトルを得た。また、Gaussian98W を用いて ab initio 計算を行い、分子構造や振動の解析に利用した。

【結果・考察】1-インダノン、1-テトラロンのりん光励起スペクトルを図 1、2 に示す。混成軌道の概念から、1-インダノンは 5 員環のため混成軌道角より結合角は小さく、基底状態では平面であり、1-テトラロンより歪みは大きい。そのため、1-インダノンではベンゼン環が歪められ、結合交替が顕著に起こっていると考えられる。結合交替のため π 電子は局在化し、その結果、スペクトルにはいくつかの特徴が見られる。

S1 ($n \pi^*$) 状態では、1-インダノンと 1-テトラロンではその振動構造が大きく異なっており、1-インダノンでは 1000 cm^{-1} 付近のピーク、ベンゼン環の伸縮振動、が顕著に観測され、また 1-テトラロンでは低波数領域 ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) に 6 員環の反転振動の強度がめだっている。図 2 では C=O 伸縮振動 (1363 cm^{-1}) とともに 6 員環の反転 (103 cm^{-1}) のプロGREッションが支配的であることが見て取れる。1-インダノンは励起状態ではカルボニル基の面外への変形によりベンゼン環の歪みが解消され、結合交替がとけ、ベンゼン環の振動がフランクコンドン活性になったと考えられ、1-テトラロンは逆に歪みが大きくなり、6 員環の変形がはげし

く、6員環の振動が強度を持ったと考えられる。

S_2 ($\pi\pi^*$) のエネルギーは、1-インダノンの方が約 1000 cm^{-1} 程高く、このことも結合交替から予測されうる。 π 共役の広がり小さくなる1-インダノンでは、 $\pi-\pi^*$ 間の分裂が大きくなり、その結果、 S_2 の励起エネルギーが高くなると考えられる。

また、1-インダノンの T_1-S_1 のエネルギーギャップはベンズアルデヒドとほぼ同じであるが、緩和速度の指標となる線幅は準位密度の増加にもかかわらず、減少している。これはベンズアルデヒドのように柔軟な分子とは異なり歪みが大きいことから、励起一重項状態の構造と三重項状態の構造が大きく変化し、 $S-T$ 間のフランクコンドンファクターを小さくしているのではないかと考え、現在議論を進めている。

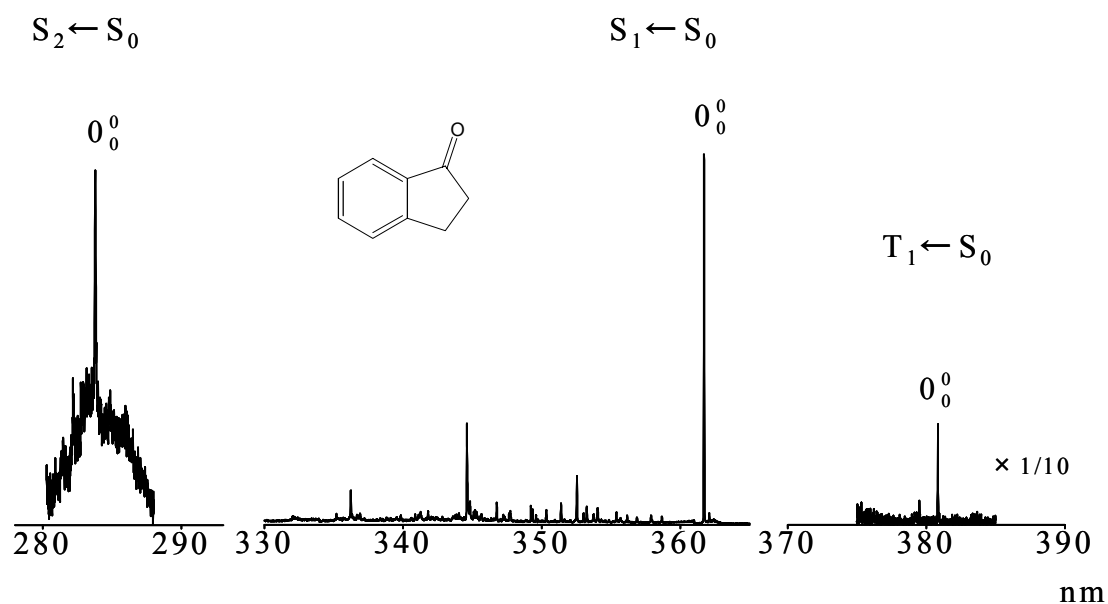


図1 1-インダノンのりん光励起スペクトル

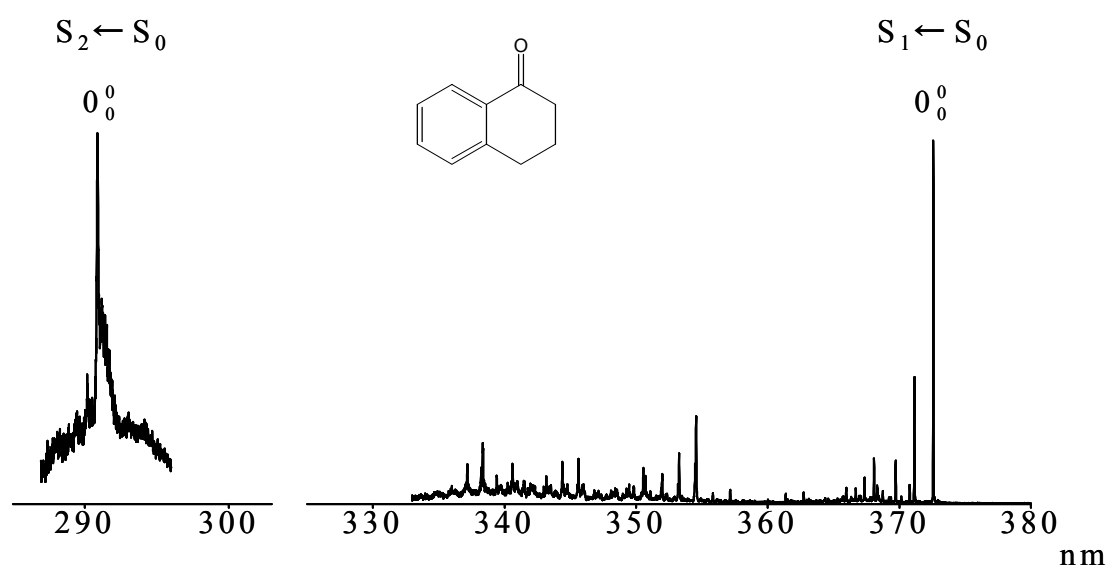


図2 1-テトラロンのりん光励起スペクトル