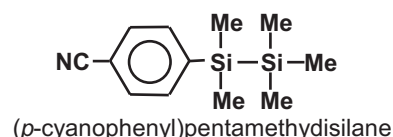


2Cp04 シアノフェニルジシランの分子内電荷移動反応における 微視的溶媒和効果 ー電荷移動状態の安定化と反応速度の変化ー

(東北大院理)○石川春樹・杉山益之・馬場逸平・島貫洋一・瀬高渉・吉良満夫・三上直彦

【序】我々は超音速ジェット分光法を用いてフェニルジシラン類の分子内電荷移動(ICT)反応に対する研究を行ってきた。これまでに、*p*-シアノフェニルジシラン(CPDS)を対象として ICT 反応を議論する上の基礎となる単量体の CT 電子励起状態の性質を明らかにし、ICT 反応におけるねじれ振動や Si-Si 伸縮振動などの役割を議論してきた[1]。今回は超音速ジェット中に生成する溶媒和型クラスターを対象として CPDS 分子の ICT 反応における微視的溶媒和効果について研究を行った[2]。分散蛍光スペクトルにおける CT 蛍光の Stokes シフトや CT 蛍光の時間変化から溶媒和が CT 状態の安定化や ICT 反応速度に与える影響を調べることができる。CT 状態の安定化が溶媒分子の極性に依存することはよく知られている。そこで、本研究では双極子モーメントが大きく異なる四塩化炭素(CCl₄)、水(H₂O)、アセトニトリル(AN)を溶媒分子として用い、CT 状態の安定化、ICT 反応速度の変化の比較から CPDS 分子の ICT 反応における微視的溶媒和効果について考察した。本講演では溶媒分子の配向の影響が現れると考えられる 1:1 溶媒和型クラスターを中心に議論する。



【実験】通常の超音速ジェット分光装置を用い、溶媒和型 CPDS クラスターの蛍光励起、分散蛍光スペクトルを測定した。クラスター種の同定は共鳴イオン化及びポピュレーションラベル分光法を利用した。

【結果と考察】図 1 に各 CPDS 溶媒和型クラスターの $S_1(\pi\pi^*) - S_0$ 遷移 0_0^0 バンドを励起して得られた分散蛍光スペクトルを示す。比較のために CPDS 単量体の分散蛍光スペクトルも併せて示した。どのスペクトルにも励起光から大きく Stokes シフトし構造のない幅広い CT 蛍光が明瞭に現れている。 0_0^0 バンドの遷移波数($\tilde{\nu}_0$)及び Stokes シフト($\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$)を表 1 にまとめた。単量体と溶媒和型クラスターのスペクトルを比較すると溶媒和による 2 つの顕著な変化が見られる。一つは Stokes シフトの増大であり、もう一つは LE 蛍光と CT 蛍光の相対強度の変化である。

表 1. CPDS 単量体及び溶媒和型クラスターの 0_0^0 バンドの遷移波数($\tilde{\nu}_0$)及び Stokes シフト($\tilde{\nu}_{\text{Stokes}}$)。 () 内はそれぞれの値の単量体からのシフト値。溶媒分子の双極子モーメント(μ)も併せて示した。

	μ / D	$\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Stokes}} / \text{cm}^{-1}$
CPDS		35518.8	6800
CPDS-CCl ₄	0.0	35646.9 (-53.9)	7350 (550)
CPDS-H ₂ O	1.85	35456.5 (-62.3)	7900 (1100)
CPDS-AN	3.94	35430.9 (-87.9)	8500 (1700)

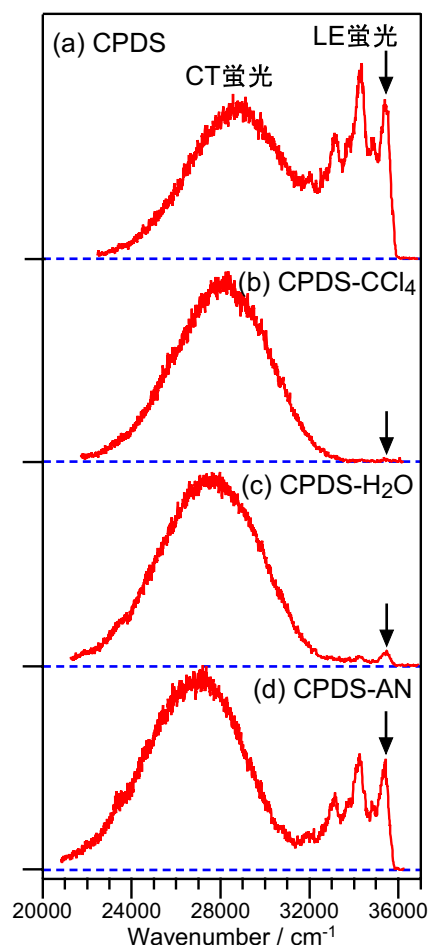


図1. CPDS及び溶媒和型クラスターの分散蛍光スペクトル。図中の矢印は励起波数を示す。

《溶媒和による CT 状態の安定化》

単量体に比べるとすべてのクラスターで Stokes シフトの増大が見られた。この Stokes シフトの増大は CT 状態の安定化を反映しており、1 分子の溶媒和でもはっきりと安定化が現れている。溶媒分子の双極子モーメントが大きいほどシフトの増大も大きい。これは、非常に大きな双極子モーメントを持つ CPDS の CT 状態が溶媒分子との間の双極子-双極子あるいは双極子-誘起双極子相互作用によりエネルギー的に安定になっていることを示しており、予想される通りの結果である。

《ICT 反応速度の変化》

分散蛍光スペクトルに見られる LE 蛍光と CT 蛍光の相対強度は ICT 反応速度を反映している。つまり、CT 蛍光の相対強度が大きいほど ICT 反応速度が速いことを示している。図 1 からわかるように、CT 状態の安定化が大きい方が ICT 反応速度が遅いという予想に反する結果が得られた。実際に各クラスターの CT 蛍光の時間変化を測定すると立ち上がりと減衰から成るプロファイルが得られた。結果を表 2 に示す。明らかに AN の場合には CT 蛍光の立ち上がりが遅くなっていることがわかる。なぜ AN の場合に ICT 反応速度が遅いかを溶媒分子の配向を考慮して以下のように解釈した。

DFT 計算によると CPDS-AN クラスターの S_0 状態は CPDS と AN のそれぞれの CN 基同士が反平行になった構造が安定であることがわかった (図 2a 参照)。これは局所的な CN 基の間の双極子-双極子相互作用によると考えられる。一方、CPDS の CT 状態ではジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道からフェニル基へ電荷が移

表 2. CT 蛍光の立ち上がりと減衰の時間定数

	$\tau_{\text{rise}} / \text{ns}$	$\tau_{\text{decay}} / \text{ns}$
CPDS	3.9	15.0
CPDS-CCl ₄	----- ^a	8.8
CPDS-H ₂ O	0.6	7.1
CPDS-AN	2.2	5.1

^a 単一指数関数でフィット

り分子全体で大きな双極子モーメントを持っている。従ってクラスターの CT 状態では、例えば図 2b に示したように溶媒分子がフェニル基に乗った面外の配向の方が分子全体の双極子を安定化すると考えられる。このような構造はジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道から電荷が抜けた CPDS カチオン-AN クラスターの場合の最安定構造であることが DFT 計算で示されている。このように AN クラスターでは ICT 反応に伴い溶媒分子の再配向が起こる可能性が高いと考えられる。CPDS-H₂O クラスターの場合には図 2c に示したような CN 基と H₂O の間の水素結合が強いため溶媒の再配向が起こりにくく、結果として ICT 反応が速いと考えられる。今回得られた ICT 反応速度の変化は溶媒分子の再配向の有無と大きく関係していることが示唆された。

【まとめ】CPDS の溶媒和型クラスターにおける溶媒和効果について考察した。CT 状態の安定化は双極子-双極子相互作用から予想される結果であったが、ICT 反応速度の変化については予想と反する結果が得られた。特に AN クラスターでは溶媒の再配向が起こっている可能性が示唆された。今後、1:n クラスターや他の溶媒分子とのクラスターについての測定を基により詳細な微視的溶媒和の議論が可能になると期待される。

[1] H. Ishikawa, et al. J. Am. Chem. Soc. **124**, 6220 (2002).

[2] H. Ishikawa, et al. J. Phys. Chem. A, in press.

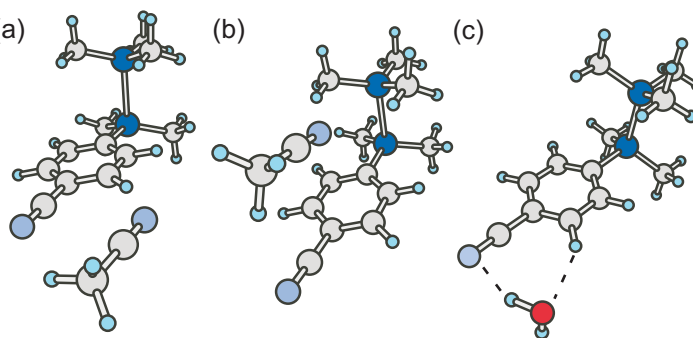


図2. CPDSクラスターの予想される構造