

p-ジメチルアミノベンズニトリルの分子内電荷移動に対する ジメチルアミノ基の対称性の効果

(横浜市大院総合理 金沢大薬*) ○岩瀬英二郎 富岡あづさ 深川智義*
甲谷繁* 中垣良一* 三枝洋之

【序論】

p-ジメチルアミノベンズニトリル（以下、DMABN と略す）は極性溶媒中で電子励起状態から分子内電荷移動（CT）反応を起こす分子として知られている。溶液、気体、超臨界といった系で多くの研究結果が報告されているが、特にCT状態生成における、ジメチルアミノ（DMA）基とベンゼン環の結合が 90° ねじれた構造（TICTモデル）に焦点が当てられている。我々は、DMABN と重水素化した同位体（図.1）を用いて、DMA 基の対称性が CT 生成に及ぼす効果について研究した。

【実験方法】

それぞれの同位体のけい光スペクトルをけい光光度計で測定した。10種の異なる極性を持つ溶媒（ 1×10^{-4} M）を用いた。測定は励起波長 270nm と 306nm で行った。

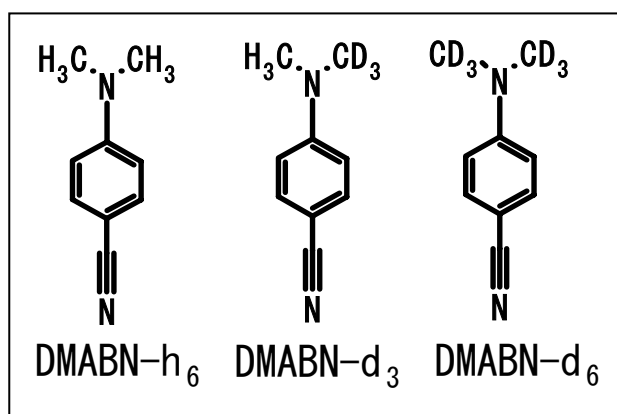


図 1、DMABN と重水素化した同位体

【結果と考察】

DMABN は、極性溶媒中において、最初に励起された状態（LE）と CT 状態からの二重けい光を発することが古くから知られている。本研究では、DMABN の 3 つの同位体-h₆、-d₃、-d₆について、けい光の強度比を測定することにより、CT 状態生成への対称性効果について検討した。

図 2 に、溶媒としてメタノール（誘電率 $\epsilon = 32.6$ ）を用いた場合の、けい光スペクトルを比較した。350nm 付近のけい光は LE けい光であり、500nm 付近のけい光は CT 状態からのけい光である。3 つの同位体のスペクトルは、CT けい光の強度について規格化した。非対称な-d₃ 同位体では対称的な-h₆、-d₆ に比べ、LE 状態からのけい光強度が約 2 倍になっていることがわかる。また、 $\epsilon = 10$ 以上の極性の高い他の溶媒中（ブタノール： $\epsilon = 17.1$ 、アセトニトリル： $\epsilon = 37$ など）でけい光を観測したところ、メタノールと同様の結果が得られた。

一方、ジオキサン ($\epsilon = 2.21$) のような極性の低い溶媒中でけい光スペクトルを測定すると (図 3 参照)、けい光強度比 (LE/CT) は、 $-d_6 > -d_3 \gg -h_6$ となり非対称性の効果は観測されなかった。

以上の結果から、極性の低い溶媒中では重水素化の効果が CT 状態の生成効率を支配しているが、溶媒の極性が増加するにつれて、DMA 基の非対称性の効果により生成効率が低下することがわかる。そこで非対称性の効果の可能性として次の 2 つを考えた。(1) 非対称な DMA 基では、2 つのメチル基の内部回転や DMA 基の反転運動などとのカップリングが強くなることが予想され、CT 状態生成に必要な DMA 基の回転が起こりにくくなる。(2) DMA 基の非対称性により生じた双極子モーメントの方向の変化により、CT 状態が不安定になる。このうち CT 状態の安定性は、けい光スペクトルのレッドシフトの大きさとして見積もることができるが、図 2, 3 に見られるように、 $-d_3$ 体と $-h_6$ 、 $-d_6$ 体では CT けい光のシフトは全く変化していない。そこで (1) の可能性を調べるために、それぞれの同位体モノマーについて、 $S_1 - S_0$ 励起スペクトルを 2 光子共鳴イオン化質量分析法により測定した。その結果、 $-d_3$ 体の S_1 スペクトルには、DMA 基の回転によるプログレッションの他に、DMA 基の反転やそれぞれのメチル基の内部回転によると帰属される構造が強く現れることがわかった。従って、このような非対称性により誘起されたモードカップリングが、DMA 基がねじれた CT 状態の生成を妨げているものと推定している。

現在、けい光の減衰を実時間で観測し CT 生成速度定数を求めることを検討している。

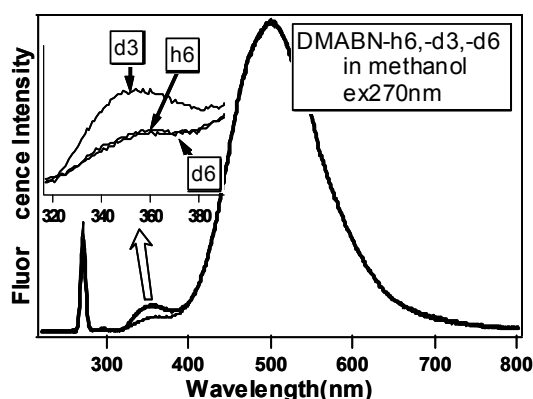


図 2、メタノール中のけい光スペクトル

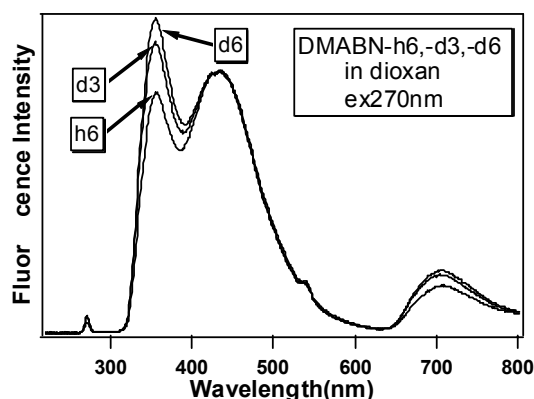


図 3、ジオキサン中のけい光スペクトル