## ベンゾフェノンの光反応過渡化学種の時間分解赤外分光 —T<sub>1</sub>→T<sub>n</sub>電子遷移とケチルラジカルの水素結合—

(東大院理) 〇藪本宗士、佐藤伸、濵口宏夫

【序】ベンゾフェノン(BP)は T<sub>1</sub> 状態(<sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>)において様々な分子から水素原子を引き抜き、ベンゾフェノン ケチルラジカル(BPK)を生じる(一例として**スキーム 1** 参照)。この BP の光誘起水素原子引抜き反応は、 光反応のプロトタイプとしてこれまでに非常に多くの研究がなされてきたが、赤外分光法による研究の報 告例はなかった。我々はこれまでに、時間分解赤外分光装置を用いて指紋領域について過渡赤外スペクト ルを測定し、BP の光励起から最終生成物であるベンゾピナコールの生成まで(**スキーム 1**)を追跡する ことに成功した<sup>1)</sup>。BP 及びその類縁体の三重項状態は、その電子分布によって  $n-\pi^*$ 、 $\pi-\pi^*$ 、CT の3つ のタイプに分類されるが、これらの状態のエネルギー準位は非常に近接しており、類縁体ごとにタイプの 順序が入れ替わることが知られている。BP 類縁体である 4フェニルベンゾフェノン(PHBP)の T<sub>1</sub> 状態の赤 外スペクトルは既に報告されているが<sup>2</sup>、PHBP の T<sub>1</sub> 状態は $\pi-\pi^*$ に帰属される。一方、<sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>は  $n-\pi^*$ に帰 属されるが、このタイプの赤外スペクトルはこれまでに報告例がない。また、エネルギー準位が近接した 三重項状態間における電子遷移により、赤外領域に吸収が観測されることが期待される。また、BPK はそ

の並進拡散速度の異常から、それが水素結合を形成する可能性に関心が寄せられている<sup>3)4)</sup>。しかし、BPKのO-H伸縮バンドの観測例はなく、それを観測することにより得られるBPKの水素結合に関する情報は興味深いものである。そこで、今回、我々は<sup>3</sup>BP\*及びBPKに注目し、指紋領域に加えて4000cm<sup>-1</sup>迄の高波数領域の測定を行ない、SVD解析によりこれら過渡化学種の赤外スペクトルの全体像を明らかにすることを試みた。尚、本実験では水素原子供与体としてベンズヒドロール(BH)を採用した。これは、反応中間体としてBPKのみが生じるためである(スキーム1)。





【実験】時間分解赤外スペクトルは、当研究室で開発されたナノ秒時間分解赤外分光装置 <sup>5</sup>により測定した。Q-スイッチ Nd:YLF レーザーの第三高調波(349nm)をポンプ光とし、MoSi<sub>2</sub> 発光体をプローブ光源 として用いた。検出器は、2000cm<sup>-1</sup>より低波数側では MCT、高波数側では InSb を用いた。フローセルは、窓板:BaF<sub>2</sub>、スペーサー:100µm とした。分光器の波数分解能は 16cm<sup>-1</sup> とした。BP(50mM)のみ、または、BP(50mM)+BH(100mM)の四塩化炭素溶液を試料として用い、測定前及び測定中アルゴンバブリングを行 なうことで、試料中に溶存する酸素を排除した。

【結果と考察】得られた時間分解赤外差スペクトルを図 1、2 に示す。BP 系(図 1)、BP+BH 系(図 2) 共に光励起直後から現れる負のピークは、励起・反応により消滅した基底状態の BP 及び BH によるものである。BP、BH の退色と同時に、1500cm<sup>-1</sup>付近及び、2000cm<sup>-1</sup>より高波数側の広大な領域に吸収が立ち上がった。励起一重項から三重項への項間交差が十分に早い時間に起こることから、これらの吸収は<sup>3</sup>BP\*に帰属されると考えられる。このことは、BP 系(図 1)、BP+BH 系(図 2) 共に同様のスペクトルを持った吸収が立ち上がっているが、減衰の速さが BH の有無によって大きく変わっていることからも強

く支持される。BP系(図1)では、光誘起過程は <sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>の基底状態への緩和を以て完結する。(BP の退色 は完全に回復しないが、これはベンゾフェノンが励起状態において四塩化炭素と副反応を起こす為と考え

ている。) BP+BH 系 (図 2) ではさ らに、<sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>の吸収の減衰に伴って新た な吸収が立ち上がった。これは、 BPK に帰属される。次に、時間分解 差スペクトルをSVD 解析することで、 <sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>及び BPK の赤外スペクトルを決 定した (図 3)。ただし、\*印のつい たピークは、解析上に生じた偽りの ものである可能性が高い。また、#印 のついたピークは、溶媒として四塩 化炭素を用いたことにより生じた CCL, ラジカルのものであると考えて いる。<sup>3</sup>BP<sup>\*</sup>のスペクトルに現れた高波 数側の広大な吸収は、1500cm<sup>-1</sup>の吸 収と同じ時間挙動を示すこと及び、 BH の有無で減衰の速さが変わること から、アーティファクトであるとは 考え難い。また、通常の振動スペク トルのバンドに比して極めて幅広な ため、振動準位間の遷移による吸収 であるとも考え難い。従って、この 吸収は非常に近接した電子状態間の 遷移による吸収であると考えられ、 この赤外スペクトルは T<sub>1</sub> 状態のもの であるから、T<sub>1</sub>→T<sub>n</sub> 遷移に帰属でき る。BPK のスペクトルでは、フリー の O-H 伸縮バンドが BH のものよ りも若干低く、3580cm<sup>-1</sup>に現れた。 また、3500cm<sup>-1</sup>以下に広がったブロ ードな吸収(図3;矢印)が観測さ れ、BPK の一部が強い水素結合を形 成していることを示唆している。

- 1) 藪本, 佐藤, 濵口, 分子構造総 合討論会 2002, 4P063.
- M. W. George, C. Kato and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **1993**, 873.
   M. Terazima, K. Okarnoto and N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97,
- 13387.
  4) T. Autrey, P. Kandanarachchi and J. A. Franz, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 5948.
- T. Yuzawa, C. Kato, M. W. George and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* 1994, 48, 684.



