

## 4C08 フェムト秒近赤外分光によるビアントリル誘導体の分子内光電子移動ダイナミクスの観測：対称性の破れが及ぼす効果

(東大院理<sup>1</sup>, 東大院理・スペクトル<sup>2</sup>, Univ. of Hyderabad<sup>3</sup>)

○高屋智久<sup>1</sup>, 岩田耕一<sup>2</sup>, Satyen Saha<sup>1</sup>, Moloy Sarkar<sup>3</sup>, Anunay Samanta<sup>3</sup>, 濱口宏夫<sup>1</sup>

**【序】** 分子内光電子移動過程は、光触媒反応や光合成を含む多くの光反応における素過程である。その機構を知るためのプロトタイプとして、9,9'-ビアントリル (BA) が注目されている。BA は極性溶媒中において紫外光で励起されると、一方のアントラセン環が励起された状態 (LE 状態) に遷移し、時間とともに、分子内で電荷分離した状態 (CT 状態) へ遷移する。BA の分子内光電子移動の機構として、溶媒和による CT 状態の安定化や、分子中央の C-C 結合に関するねじれによるアントラセン環どうしの相互作用の増大が提唱されている。しかし、反応を本質的に支配する因子が何であるかについて、これまで明らかにされてはいない。

仮に溶媒和が反応において主要な過程であるならば、BA に置換基を導入することにより、反応速度が影響を受けると予想される。基底状態にある BA の永久双極子モーメントは零であるから、光励起前において溶媒分子の配向はランダムである。一方、BA に置換基を導入して対称性を低下させると、基底状態において永久双極子モーメントをもつことになる。このとき溶媒分子は、極性をもった溶質分子にしたがって溶媒和構造を形成する。上の仮定によれば、溶媒和構造の違いは、電子移動の速度に反映される。

われわれはこれまでに、フェムト秒近赤外分光の手法を用いて、BA の LE 状態と CT 状態を明瞭に区別して観測できること、反応にサブピコ秒またはこれより大きな時定数をもつ中間体が存在しないことを示した [1]。そこで、置換基を導入した BA の分子内光電子移動反応をフェムト秒近赤外分光によって観測し、反応機構の検討を行った。

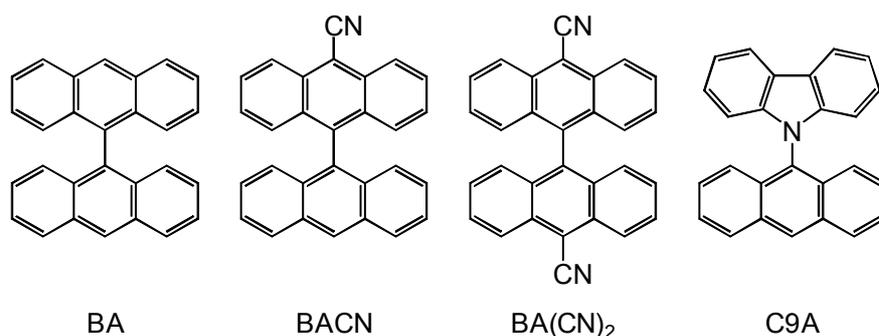


図 1 本研究で時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した 9,9'-ビアントリル誘導体。

**【実験】** ポンプ・プローブ法を用いたフェムト秒近赤外吸収分光装置を製作し、測定に用いた。ポンプ光の波長は、分子の定常吸収スペクトルにおける 0-0 バンドの位置に合うよう調整した。本研究で合成したビアントリル誘導体は、9,9'-ビアントリル (BA), 10-シアノ-9,9'-ビアントリル (BACN), 10,10'-ジシアノ-9,9'-ビアントリル (BA(CN)<sub>2</sub>), 9-(9'-カルバズリル)アントラセン (C9A) の 4 種 (図 1) である。これらをそれぞれアセトニトリルに溶解させ、時間分解近赤外吸収スペクトルを測定した。

**【吸収スペクトルの帰属】** 4 種の BA 誘導体のすべてにおいて、波長 1000 nm 付近に極大をもつ吸収が光励起直後に観測された。吸収の形および位置は、S<sub>1</sub> 状態にあるアントラセンある

いは9-シアノアントラセンの吸収によく似ていた。以上から、BA 誘導体はいずれも光励起によって LE 状態に遷移することが確認された。次いで、光励起から 3 ps が経過すると、すべての誘導体について LE 状態による吸収が消失し、それぞれ新しい吸収バンドが観測された。結果を図 2 に示す。これらの吸収は遅延時間 400 ps まで減衰することなく観測された。よって、図 2 の吸収を各誘導体の CT 状態によるものと帰属した。

**【電子状態構造と対称性】** CT 状態による吸収のバンド形は、分子の対称性によって明確に異なっていた。図 2 において、二つの環が互いに異なる BACN および C9A では、波長に対して右下がりの吸収が観測された。二つの環が同種である BA および BA(CN)<sub>2</sub> では、右下がりの吸収に加えて、波長 1250 nm 付近を中心とする幅広い吸収が観測された。この結果は次のように説明できる。分子中央の C-C 結合に関して対称な BA 誘導体では、分子内の二つの環にそれぞれ正電荷と負電荷が配置された状態の数が二通りあり、互いに等価である。これら二つの状態が電荷共鳴によって混合し、大きく電荷分離した状態およびほとんど電荷分離のない状態がえられる。幅広い吸収帯は、大きく電荷分離した状態 (CT 状態) からほとんど電荷分離のない状態への遷移に帰属できる。

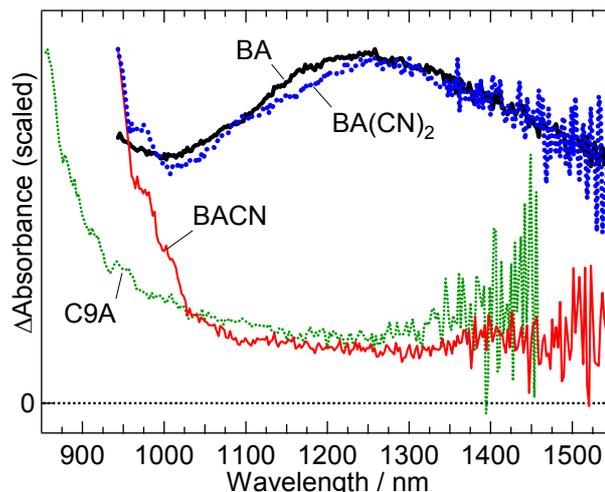


図 2 光励起後 3 ps におけるピアントリル誘導体の近赤外吸収スペクトル。

**【反応ダイナミクスと対称性】** LE 状態の減衰から、分子内光電子移動反応の時定数を決定した。図 3 に LE 状態による吸収の減衰曲線を示す。単一の指数関数を用いて減衰曲線の最小二乗解析を行ったところ、反応の時定数は、BA で(0.38±0.01) ps, BACN で(0.15±0.02) ps, BA(CN)<sub>2</sub> で(0.6±0.1) ps と決定された。無置換 BA に対して誘導体の反応の時定数を比較すると、モノシアノ置換体において時定数が減少し、ジシアノ置換体において増加している。ここで、各誘導体の LE 状態のスペクトル形が互いに類似していることから、LE 状態に遷移した直後において環どうしの相互作用はほとんどないと考えられる。したがって、置換基による電子状態の変化は小さいと考える。以上から、反応前における溶質分子の周囲の溶媒和構造が、BA 誘導体の分子内光電子移動に対して大きな影響を与えていることが示唆された。

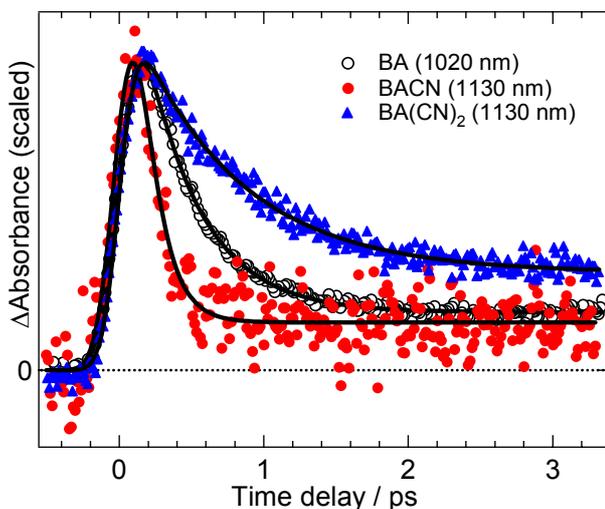


図 3 LE 状態による吸収の減衰曲線。

[1] T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, and K. Iwata, *Chem. Phys. Lett.*, submitted.