

[序] フェニルジシラン類は溶液中で分子内電荷移動反応(ICT)反応を起こし局所励起(LE)状態及び電荷移動(CT)状態からの二重蛍光を示すことが知られている。この ICT 反応について提案されている機構を図 1 に模式的に示した。この機構によると LE 状態でフェニル基の π 軌道と共役しているジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道から電荷が π 軌道に移動し、それに伴って配座が変化する。これはジメチルアミノベンゾニトリルでよく知られている TICT 機構と類似のものであり、 $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道がジメチルアミノベンゾニトリルのジメチルアミノ基の n 軌道の役割を果たしている。このような ICT 反応の機構に関しては ICT 反応に伴うねじれが必要かどうかをめぐって議論が続いている。この問題を解決するには CT 状態の構造を明らかにすることが不可欠である。

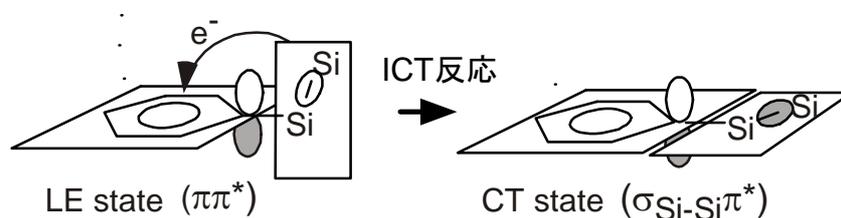
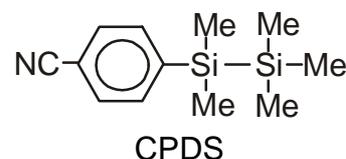


図 1 フェニルジシラン類の ICT 反応の機構

我々は(*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS)を対象として超音速ジェット分光法を用いた ICT 反応の研究を行ってきた[1-3]。最近 CPDS-H₂O、CPDS-CH₃OH クラスターの OH 振動領域の過渡赤外吸収の測定を行い ICT 反応が中間状態 (CT*) を経由して最終的な CT 状態を生成する逐次的な反応であることを明らかにした[4]。本研究ではメチル基の CH 伸縮振動領域での過渡吸収の測定を行い、CT 状態の構造に対する直接的な情報を得ることに成功したのでそれを報告する。



[実験] 過渡赤外吸収は蛍光ディップ型の紫外赤外ポンププローブ法で測定した。詳細は講演で述べる。

[結果と考察] 《CPDS-H₂Oクラスター》 図 2aにCPDS-H₂Oクラスターの基底状態の赤外スペクトルを示した。2956 cm⁻¹、2961 cm⁻¹に観測される強いバンドはメチル基のCH縮重伸縮振動、2902 cm⁻¹のバンドはメチル基の対称伸縮振動と帰属された。また 3000 cm⁻¹よりも高波数側に観測される三本のバンドはフェニル基のCH伸縮振動のバンドである。図 2b, cに $\Delta t=5$ ns, $\Delta t=10$ nsでの過渡吸収スペクトルを示した。 $\Delta t=5$ nsのスペクトルでは基底状態のバンドとほぼ同じ波数に強い2本のバンドとそれに加えて 2983 cm⁻¹に新たにバンドが観測された。さらに遅延時間をかけた、 $\Delta t=10$ nsのスペクトルでは 2954 cm⁻¹と 2983 cm⁻¹の2本のバンドのみが残った。これらの2本のバンドの時間発展はOH振動領域で測定したCT状態の過渡吸収の時間発展と一致した。以上の結果からCT状態ではメチル基のCH縮重伸縮振動に大きな変化が現れることがわかった。これはCT状態の構造についての直接的な情報といえる。

《CPDS 単量体》 CPDS-H₂O クラスターで観測された構造変化が CPDS 内のものであるのを確かめるために CPDS 単量体について過渡赤外吸収の測定を行った。図 3a に CPDS 単量体の基

底状態の赤外スペクトルを示す。メチル基の 2956 cm^{-1} 、 2961 cm^{-1} に縮重伸縮振動、 2902 cm^{-1} に対称伸縮振動が観測された。また 3000 cm^{-1} よりも高波数側に 3 本のフェニル基の CH 伸縮振動のバンドが観測された。 $\Delta t=10\text{ ns}$ の過渡吸収スペクトルを図 3b に示す。 2950 cm^{-1} と 2981 cm^{-1} に CPDS- H_2O クラスタースと同様のバンドが観測された。このことは CT 状態における構造変化が CPDS 内のものであることを示している。

[CT 状態の構造] CT 状態の構造を求めるために CPDS 単量体の励起状態についての量子化学計算を行った。その結果、LE 状態に加えて電気双極子モーメントの大きな 2 つの状態を見出した。

(A) ジシラニル基とフェニル基が垂直型の配座をとり、電子配置が主に L_a 型の状態

(B) ジシラニル基とフェニル基の配座が平面型で電子配置が純粋な $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$ 型の状態

計算から求めたそれぞれの状態の CH 領域の振動スペクトルを図 2d,e に示す。(A)の垂直型の状態では縮重伸縮振動は基底状態に対してほとんど変化していないのに対して(B)の平面型の状態では縮重伸縮振動が 2 本に分裂し実測の CT 状態のスペクトルをよく再現する。また $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$ 型の電子配置も我々が決定したものと一致している。したがって CT 状態の構造は(B)の平面型であると帰属した。平面型構造(B)でメチル基の CH 伸縮振動の分裂が現れたのは $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道から電子が

[まとめ] 超音速ジェット中で過渡赤外吸収分光の測定を行い CT 状態が平面型、つまり“ねじれた”構造であることを実験的に明らかにした。

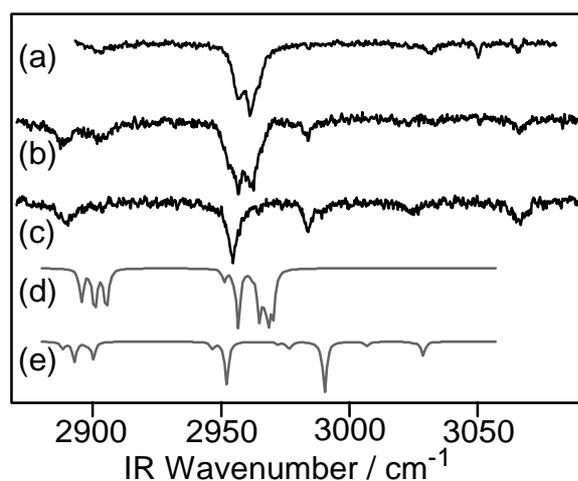


図 2 (a) CPDS- H_2O クラスタース基底状態の赤外スペクトル。(b) $\Delta t = 5\text{ ns}$, (c) 10 ns の過渡赤外スペクトル。(d) 垂直型 L_a 状態(A)、及び(e)平面型 $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$ 状態(B)の振動スペクトル (計算)。

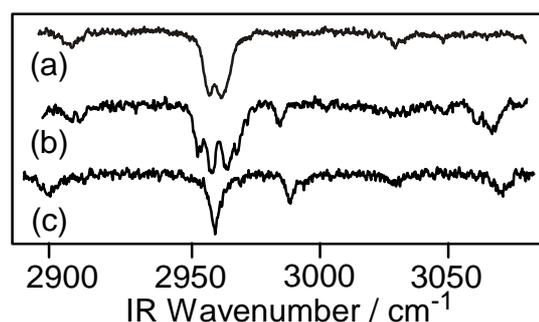


図 3. (a) CPDS 単量体の基底状態の赤外スペクトル。(b) CPDS 単量体の $\Delta t = 10\text{ ns}$ の過渡赤外スペクトル。(c) CPDS- H_2O クラスタースの過渡赤外スペクトル。

- [1] Y. Tajima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7400 (1997).
- [2] H. Ishikawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6220 (2002).
- [3] H. Ishikawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. A.* **49**, 10781 (2003).
- [4] H. Ishikawa, *et al.*, 投稿中