

## 4P085

## 低温固体中における ICT 現象

- ジメチルアミノベンゾニトリルとシアノフェニルピロールについて -

(日大工) 小舘知史、鈴鹿敢

[序] 近年まで DMABN(*p*-Dimethylaminobenzonitrile)に代表されるような分子種の ICT 状態に関して CT 状態の構造の違いから TICT モデルと PICT モデルが提案されている。このような状態からの発光は、電子励起された際に、donor から accepter へ強い分子内電荷移動が起こり、極性溶媒によって安定化した CT 状態からの発光であると解釈されている。さきに我々はアセトニトリル固体中で DMABN と PBN(*p*-Cyanophenylpyrrole)の ICT 発光を観測した<sup>1)</sup>。このことは極性分子の再配向が起こりにくい固体中でも ICT 現象が起こっていることを示すものである。Haas らは PBN の基本骨格である PP(1-Phenylpyrrole)について低温(25K)のアルゴン/アセトニトリルマトリックス中で CT 蛍光を報告した<sup>2)</sup>。氷のような水素結合性結晶マトリックスで ICT 発光は観測されるのだろうか。さきに我々は DMABN について氷中で初めて ICT 蛍光を見出した<sup>3)</sup>。

今回、PBN および PP の氷中での発光を測定し DMABN と比較検討した。また、結晶中の ICT 発光を探るためにこれら分子の純結晶の発光を観測した。この結果をもとに Haas らのアルゴン/アセトニトリルのマトリックス中<sup>2)</sup>、Haas ら<sup>4)</sup>、三枝ら<sup>5)</sup>の超音速分子流の結果をふまえて ICT 現象についての解釈を報告する。

[実験] 3つの試料は、真空昇華法を用いて精製した。純結晶の試料は、石英板上に粉末を載せ、石英板ではさんでメルトして作製した。溶液の場合はそれぞれ  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  水溶液を脱気したのち凍結させ、日本分光 FP-6500 型蛍光分光光度計で蛍光を測定した。

### [結果・考察]

#### 氷中における蛍光スペクトル

図 1、a)に室温(液体)と 263K(固体)の DMABN の蛍光スペクトルを示した。室温の DMABN では 365nm に  $S_1$  からの LE 蛍光と、530nm に ICT 蛍光が観測された。263K における氷中の DMABN の場合では LE 蛍光の波長位置は変化せず、ICT 蛍光は 470nm に現れ、液体中と比較すると大きくブルーシフトしていることがわかった。ICT 状態の安定化は LE 蛍光から ICT 蛍光までのレッドシフト量から推測される。溶液中の方がレッドシフト量は大きく ICT 状態がより安定化していることがわかる。また、室

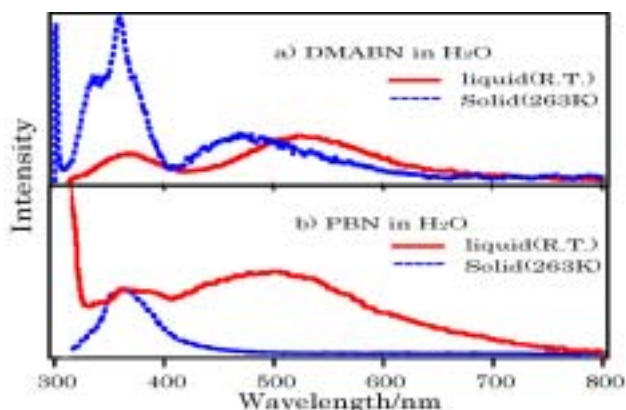


図 1 水中のDMABN、PBNの蛍光スペクトル

温と 263K において二重蛍光の蛍光ピーク強度比 ( $I_{ICT}/I_{LE}$ ) をとってみると室温では 1.73、263K では 0.29 であることがわかった。これらのことから ICT 状態の安定化が氷中では起こりにくく、さらに ICT 状態にエネルギーが流れにくいことがわかる。しかし氷中でも CT 状態は生成していることは重要である。

図 1、b) に PBN の水中の室温 (液体) と 263K (固体) の蛍光スペクトルを示した。室温では PBN は 360nm に LE 蛍光と、500nm に ICT 蛍光を示した。263K における氷中の PBN の場合では LE 蛍光のみを示し、ICT 蛍光が全く観測されず DMABN と大きく異なっていた。

以上の結果は氷の結晶構造が ICT 状態生成に大きく関与していると考えられる。今回の実験条件下では氷は  $h$  構造をとっているものと考えられる。この  $h$  構造はダイヤモンド型構造に類似し、氷の格子間の隙間に DMABN、PBN が入ることはできず、格子を壊して入っていると推測される。また、水分子同士の強い水素結合ネットワークのためにねじれによる ICT 状態はとりにくいと考えられる。

#### PP 結晶中の蛍光スペクトル

我々は PP 結晶 (室温) の蛍光スペクトルを測定したところ、LE 蛍光 (303nm) の長波長側の 350nm に新たな蛍光バンドを見出した。Haas らによって報告されている低温 (25K) のアルゴン/アセトニトリルマトリックス中の蛍光スペクトルと併せて図

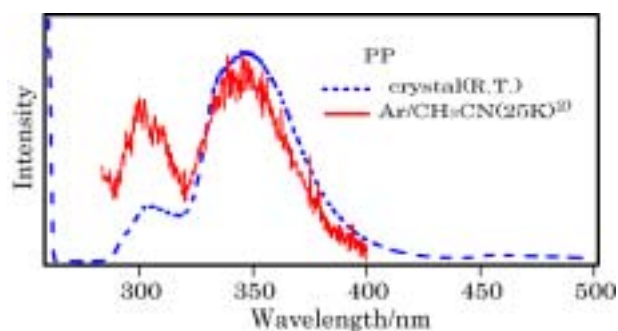


図 2 PP の蛍光スペクトル

2 に示した。2つのスペクトルが奇妙に一致していることが注目される。Haas らはマトリックス中でのスペクトル中の 300nm 付近の蛍光バンドを LE 蛍光、350nm のバンドを CT 蛍光であると帰属している。我々は 350nm の発光に関して PP のエキシマー蛍光の可能性があると考え、PP の  $10^{-3}M$  ヘキサン溶液で蛍光スペクトルを測定した。その結果、300nm にピークを持つ LE 蛍光のみの発光であり、エキシマー発光は見出されなかった。現在のところ、我々はこの 350nm 付近にピークを持つ発光バンドを PP の ICT 発光と考えている。結晶中でも励起分子とまわりの基底状態分子の間で ICT による安定化が起こっていると推察される。

#### [文献]

- 1) 鈴鹿, 時枝, 沼田, 奥山, 分子構造総合討論会, 4 P031(2001)
- 2) Schweke, S.; Haas, Y. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 9554
- 3) 小箱, 鈴鹿, 光化学討論会, 3A08(2003)
- 4) Belau, L.; Haas, Y.; Rettig, W. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3916
- 5) H, Saigusa.; E, Iwase.; M, Nishimura, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 3759  
*ibid*, A 2003, 107, 4989