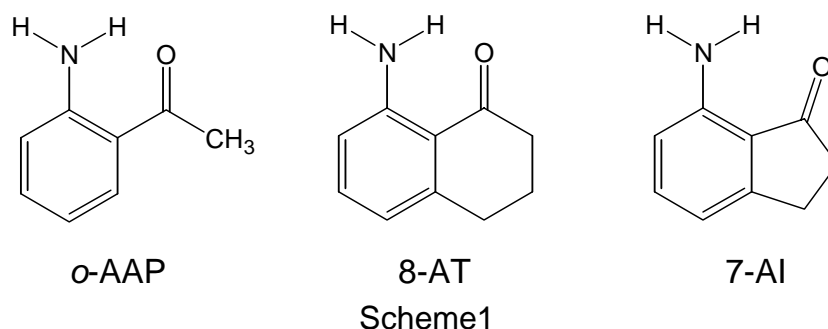


## o-アミノアセトフェノン誘導体の励起状態緩和過程： メチル基の面外振動の寄与

(群馬大・工) 島田博文・中村昭仁・小野寺達司・村野真也・吉原利忠・飛田成史

【序】我々は、光励起された o-アミノアセトフェノン(o-AAP)が、無極性溶媒中で非常に速い内部変換過程を経て緩和することを報告した<sup>1)</sup>。これは、 $S_1(\pi,\pi^*)$ と  $S_2(n,\pi^*)$ 状態間のエネルギー差が  $1000\text{cm}^{-1}$ 程度と小さいため、両状態間の振電相互作用(近接効果<sup>2)</sup>)が大きくなり速い内部変換が誘起されるためと解釈される。溶媒の誘電率を増加させると、 $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態が安定化し、両状態間の振電相互作用が小さくなり内部変換速度が減少する<sup>1)</sup>。カルボニル化合物における  $^1(\pi,\pi^*)$ と  $^1(n,\pi^*)$ 状態間の振電相互作用は、カルボニル部位周辺の面外振動が関与しているとされている。例えば、ベンズアルデヒドにおいて、理論的考察から、アルデヒド部位の炭素-水素間の面外振動が無放射過程を誘起する振動モードとして重要であることが報告されている<sup>3)</sup>。ここでは、o-AAP のアセチル部位周辺の面外振動が速い内部変換を誘起していると考え、アセチル部位の面外振動を抑制した化合物(8-アミノテトラロン(8-AT)および7-アミノインドロン(7-AI))を用いて、溶液中における励起状態緩和過程を検討し、o-AAP における速い内部変換について考察した。

【実験】o-AAP, 8-AT および 7-AI の構造式を Scheme 1 に示す。o-AAP は市販品(東京化成)をシリカゲルカラムクロマトグラフにより精製して用いた。8-AT および 7-AI は合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフおよび再結晶を行った。測定溶媒には、*n*-ヘキサン(*n*-Hex), ジエチルエーテル(DEE), およびアセトニトリル(MeCN)を用いた。吸収およびけい光スペクトルは、紫外・可視分光光度計(JASCO, Ubest-50)およびけい光分光光度計(HITACHI, F-4010)を用いて測定した。けい光寿命は、時間相関単一光子計数法を用いて測定した。



【結果・考察】図 1 に 8-AT の *n*-Hex, DEE, および MeCN 中の吸収およびけい光スペクトルを示す。8-AT の *n*-Hex 中で観測された吸収スペクトルは、o-AAP の *n*-Hex 中の吸収スペクトルと類似していた。これは、8-AT においても o-AAP と同様に  $S_1(\pi,\pi^*)$ 状態と  $S_2(n,\pi^*)$ 状態間のエネルギー差が小さく、両状態が近接していることを示している。8-AT の吸収極大波長(358nm : *n*-Hex 中)は、溶媒の誘電率が増加するにつれてレッドシフトを示したことから、8-AT の  $S_1$ ,  $S_2$  状態間のエネルギー差は極性溶媒中において増加することがわかる。8-AT の

けい光スペクトルは、溶媒の誘電率の増加に伴い、レッドシフトを示した。表1に *o*-AAP および 8-AT のけい光量子収率( $\Phi_f$ )を示す。各溶媒中で、8-AT のけい光の量子収率は *o*-AAP と比較して7倍程度大きい値を示している。また、両化合物とも極性溶媒中でけい光量子収率が増加している。図3に時間相関単一光子計数法を用いて測定した *o*-AAP および 8-AT の *n*-Hex 中のけい光減衰曲線を示す。*n*-Hex 中のけい光寿命( $\tau_f$ )は、*o*-AAP において 9.4ps であるのに対して、8-AT では 106ps と著しく増加した。表1にそれぞれの溶媒中でのけい光寿命、けい光放射速度定数( $k_f$ )、および無放射遷移速度定数( $k_{nr}$ )を示す。各溶媒中において、8-AT の無放射遷移速度定数は、*o*-AAP と比較して著しく小さな値を示している。また、溶媒の誘電率の増加に伴い、同様に  $k_{nr}$  は減少傾向を示している。8-AT は *n*-Hex 中において  $S_1(\pi, \pi^*)$  状態と  $S_2(n, \pi^*)$  状態が近接しているため、*o*-AAP 同様に速い無放射緩和過程を経て失活することが予想される。しかしながら、メチレン鎖によってアセチル基部位の面外振動が抑制されたため、振電相互作用が減少し、無放射遷移速度定数が著しく減少したと考えられる。このことから、*o*-AAP においてアセチル基部位のメチル基の面外振動が速い無放射緩和過程を誘起している振動モードの一つであることが明らかとなった。当日は、アセチル基部位の面外振動をさらに抑制した 7-AI の励起状態緩和過程についても報告する。

表1 *o*-AAP および 8-AT の光物理パラメータ

化合物	溶媒	誘電率	$\Phi_f$	$\tau_f / \text{ps}$	$k_f / 10^7 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^9 \text{ s}^{-1}$
<i>o</i> -AAP	<i>n</i> -Hex	1.89	$2.3 \times 10^{-4}$	9.4	2.4	102
	MeCN	35.9	$1.7 \times 10^{-3}$	384	4.4	2.4
8-AT	<i>n</i> -Hex	1.89	$3.4 \times 10^{-3}$	106	3.2	9.4
	MeCN	35.9	$1.1 \times 10^{-1}$	2640	4.2	0.34

【参考文献】

- 1) T. Yoshihara, H. Shimada, H. Shizuka, and S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 4974.
- 2) E. C. Lim, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6770.
- 3) N. Kanamaru, and E. C. Lim, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 3252.

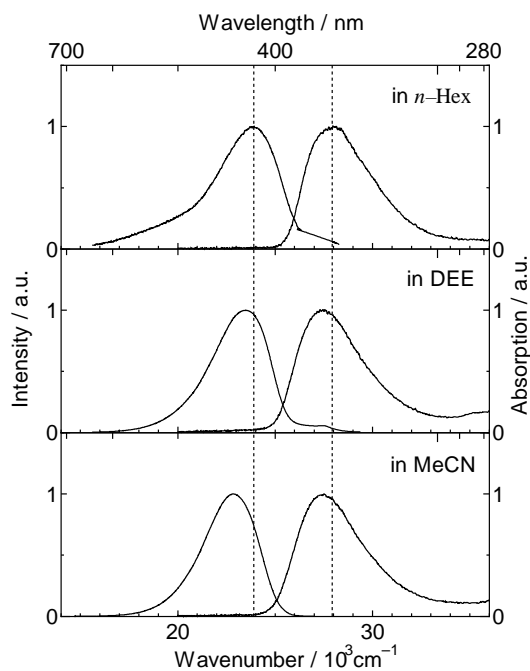


図1 8-AT の吸収およびけい光スペクトル

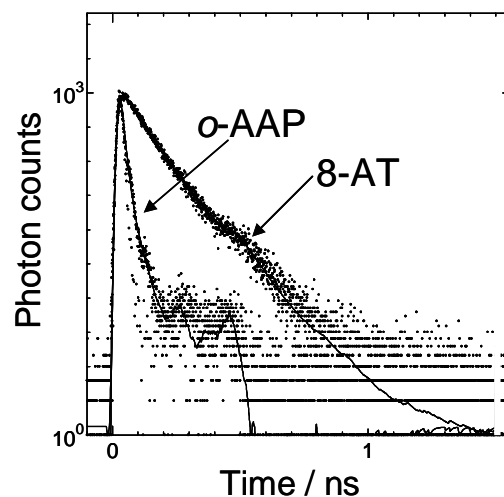


図2 *o*-AAP および 8-AT の *n*-Hex 中におけるけい光減衰曲線