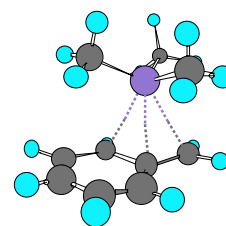


4P092 ベンジルシラン誘導体の特異な励起状態

(群馬大工) 平塚浩士, 米元篤史¹, 草刈伸治, 堀内宏明, 奥津哲夫, 工藤貴子

【序】ベンジルシラン類は基本的な芳香族ケイ素化合物の一つである。我々はベンジルトリメチルシランや 77 K における低温光分解を研究し, 3-メチルペンタン溶液中では, -トリメチルシリルベンジルラジカルやカチオンラジカルが 2 光子過程で生成し, エタノール溶媒中では, 1 光子過程でベンジルラジカルが生成することを明らかにした。¹⁾ またフェニル置換体であるジフェニルトリメチルシランについても同様な溶媒効果が観測された。²⁾ このような顕著な溶媒効果は, 対応する炭素化合物に対しては見られない。



Scheme 1 BTMS の S_R 状態

これらのベンジルシラン誘導体のアルコール溶液中における反応は, 特異な分子構造をもつ励起状態 S_R を考えることにより理解できる。²⁾ この特異な構造の励起状態に関する情報を得るために, ベンジルトリメチルシランやジフェニルトリメチルシランのナノ秒レーザー光分解を行ったところ, 後者ではオルト転位体が, また前者では三重項状態の吸収やベンジルラジカルの吸収が観測され, 特異な構造を持つと考えられる励起状態を直接観測することはできなかった。²⁾ 本研究では, ベンジルシラン類の一つであるベンジルトリエトキシシランの光化学反応機構の解明を行うことを目的として, 特異な構造を持つ励起状態 S_R を直接観測を試みた。

【実験】

試料としてベンジルトリエトキシシラン(BTEOS)とベンジルトリメチルシラン(BTMS)を用いた。溶媒にはメタノール(MeOH), シクロヘキサン(CH), エタノール(EtOH), メチルシクロヘキサン(MCH)を用いた。

吸収スペクトル測定には, HITACHI U-3300 分光光度計を, 蛍光スペクトル測定には HITACHI F-4500 蛍光分光光度計を用いた。蛍光寿命測定には, Edinburgh FL900CDT を用い, 低温光分解には低圧水銀灯を用いて 253.7 nm 光を 10 分間照射した。ナノ秒レーザー過渡吸収スペクトル測定には, Nd³⁺:YAG レーザー(266 nm, 3 mJ)と Unisoku TSP601H ナノ秒レーザー光分解システムを用いた。生成物の影響を除くため, 試料は, Ar 飽和させた後, フローさせた。

【結果と考察】

1. 光物理パラメータ


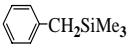
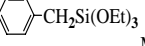
室温における BTMS と BTEOS に対する光物理パラメータを Table 1 に示す。BTEOS の蛍光寿命(τ_f), 蛍光量子収率(Φ_f)は, BTMS のそれと良く似ており, 光物理パラメータは, 良く対応している。

2. ナノ秒レーザー光分解

各溶媒中でのナノ秒レーザー過渡吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。MeOH 中において

では, 315 nm 付近にベンジルラジカル (BR) に帰属されるピークが観測された(Fig.1a)。

Table.1 Photophysical parameters of benzylsilane derivatives at room temperature.

Sample	Solvent	Φ_f	τ_f / ns	$k_f^0 / 10^6 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^7 s^{-1}$
	CH	0.14 ²⁾	34	4.1	2.8
	MeOH	0.13 ³⁾	24	5.8	3.6
	CH	0.17	21	7.2	3.3
	MeOH	0.12	16	7.5	5.5
	CH	0.13	23	5.7	3.8
	MeOH	0.10	17	5.9	5.3

CH 中におけるナノ秒光分解では、330 nm に鋭いピークが観測された (Fig.1b) . この吸収の寿命は 71 μs と解析された . この吸収スペクトルは、低温光分解によって得られた BR や - トリエトキシシリルベンジルラジカルとの吸収と異なることから、Scheme 2 の様な特異な構造をもつ S_R 状態に帰属できると考えられる . なお、この構造は BTEOS の励起一重項状態に対して PM3 法により最適化されたものである。

次に、330 nm における励起光強度依存性を調べた結果を Fig.2 に示す。この過渡種の生成は、励起光強度に対して一次の依存性を示し、330nm の吸収帯は、一光子で生成する S_R 状態によるものであることが支持される。

以上の結果から、BTEOS の光化学反応に対して、Scheme 3 に示す反応機構が考えられる . 極性および無極性のどちらの溶媒においても生成する S_R 状態は、アルコール溶媒中においてはアルコールと反応して BR を生成する。しかし無極性溶媒中においては反応性が低く、直接観測ができたものと考えられる。

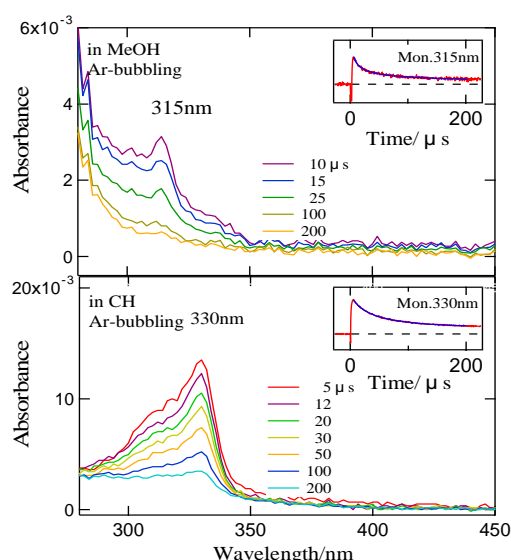


Fig. 1 Transient absorption spectra observed upon the 266 nm photolysis of benzyltriethoxysilane at room temperature in MeOH (a) and CH (b). Insets are decay profiles monitored at 315 nm in MeOH and 330 nm in CH.

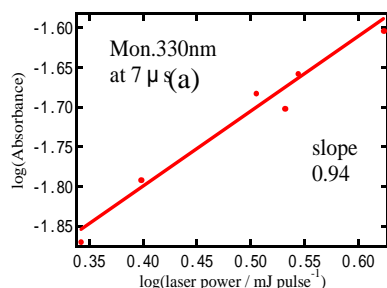
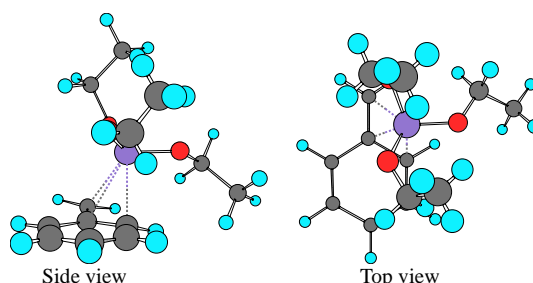
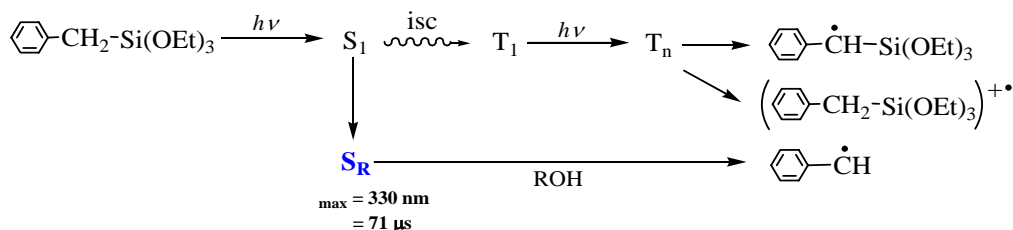


Fig. 2 Log-log plots of transient absorption signals monitored at 330 nm in CH against laser power.



Scheme 2 Molecular structures calculated for the excited-state benzyltriethoxysilane in the solvent with dielectric constant of 2.023.



Scheme 3 Photochemical Processes of Benzyltriethoxysilane.

【文献】

- 1) H.Hiratsuka, Y.Kadokura, H.Chida, M.Tanaka, S.Kobayashi, T.Okutsu, M.Oba and Knishiyama, *J.Chem.Soc. Faraday Trans.*,1996, **92**,3035.
- 2) H.Hiratsuka, S.Kobayashi, T.Minegishi, M.Hara, T.Okutsu and S.Murakami, *J.Phy.Chem.*, 1999, **103**, 9174.