

【序】超音速ジェット分光法の開発当初から分子内電荷移動 (ICT) 反応は分子クラスター研究の良い対象と考えられ、その機構や微視的溶媒和効果の解明が期待されてきた。しかしながら、集中的に研究がなされてきたものの、期待された成果を挙げた例はほとんどない。我々が研究対象とするフェニルジシラン類は、ジメチルアミノベンズニトリルと同様に液相で ICT 反応を示すことが知られている。図 1 に示したように局所励起 (LE)  $\pi\pi^*$  状態においてジシラニル基の  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道からフェニル基の  $\pi$  軌道へ電子が移動し、 $\sigma_{\text{Si-Si}} \pi^*$  型の電荷移動 (CT) 状態を生成する機構が提案されている。この機構では TICT モデルのような電荷移動に伴うジシラニル基のフェニル基に対するねじれ型の構造変化が起こると考えられている。“分子内電荷移動にねじれは必要か”という問いは ICT 反応を議論する上の重要な問題であり、その答えを求めることが出来れば、ICT 反応の理解が大きく進むと考えられる。

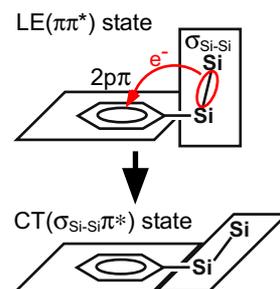


図1.フェニルジシラン類の ICT 反応機構の模式図

我々は電子求引性のシアノ基を導入した (*p*-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン (CPDS) を対象として超音速ジェット中の CPDS 単量体及びその溶媒和型クラスターについて様々な分光法を用いて ICT 反応機構の解明を目指して研究を行ってきた[1-3]。本講演では最近の過渡赤外分光法の結果も含めた研究の概要を紹介し、ICT 反応におけるねじれの役割について議論したい。

【超音速ジェット中における CPDS の二重蛍光の観測】超音速ジェット中の CPDS の蛍光励起スペクトルにはバンドオリジンから約  $25 \text{ cm}^{-1}$  間隔のジシラニル基のねじれ振動 ( $\tau$ ) プログレッションが明瞭に観測される。これらのバンドに励起光波数を固定して分散蛍光スペクトルを測定した結果を図 2 に示した。励起光付近から始まり構造を持つ LE 蛍光に加えて、大きく Stokes シフトした CT 蛍光が観測された。これは超音速ジェット中における CT 蛍光の初めての観測である[1]。図に示したようにねじれ振動を励起すると CT 蛍光収率がねじれ振動準位によって大きく変化することが明らかとなった。この結果はねじれ振動が ICT 反応のプロモーティングモードになっていることを示している。また、2 波長 2 光子イオン化収率のエネルギー依存性と量子化学計算によるカチオン状態の構造、電子配置に基づいて CT 電子状態の電子配置を  $\sigma_{\text{Si-Si}} \pi^*$  型であることを決定した。この議論から CT 状態において Si-Si 結合長が  $S_0$  や LE 状態に比べて大きく伸長していることや Si-Si 伸縮振動が ICT 反応のアクセプティングモードとなっていることなどが予想された[2]。

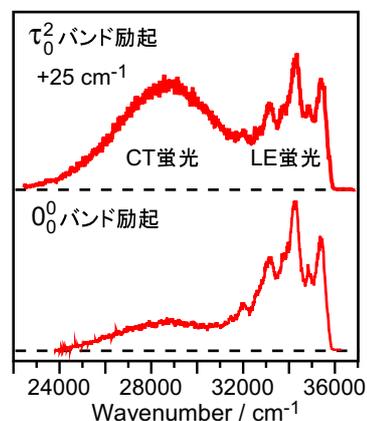


図2.CPDS単量体の分散蛍光スペクトル

【過渡赤外分光法による ICT 反応の実時間観測】CT 状態に由来する電子遷移は非常に幅広く構造も見られないため、分子構造に対する情報を得ることは困難である。そこで、過渡赤外分光法を用いた研究を行い ICT 反応に対するより詳細な情報を得ることを目指した。

まず初めに ICT 反応の実時間観測を試みた。ここでは、CPDS-メタノールの OH 伸縮振動に着目した。OH 伸縮振動数 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) は水素結合強度など OH 基のおかれた環境を鋭敏に反映する。従って ICT 反応における  $\nu_{\text{OH}}$  の変化は、電荷分布の変化を含めた CPDS の電子状態の変化を反映するものと期待される。

図 3 に得られた過渡赤外スペクトルを示した。励起の紫外レーザー光と検出の赤外レーザー光の遅延時間が 4 ナノ秒におけるスペクトルを示した。S<sub>0</sub> 状態の  $\nu_{\text{OH}}$  のすぐ低波数側に現れる LE 状態のバンドに加えて大きく低波数シフトした 2 つバンドが現れた。この大きな低波数シフトは電荷移動によりシアノフェニル基の電荷分布が増大し水素結合が強くなったためと解釈できるので、これらのバンドをどちらも CT 型の電子状態に由来すると帰属した。これらのバンドの時間プロファイルを解析した結果、CPDS クラスタにおける ICT 反応が中間状態 (CT\*) を経由し最終的な CT 状態を生成する 2 段階の反応であることが明らかとなった。ICT 反応における中間状態の観測は初めてのものであり、中間状態の存在は ICT 反応に対する議論において重要となると考えられる[4]。

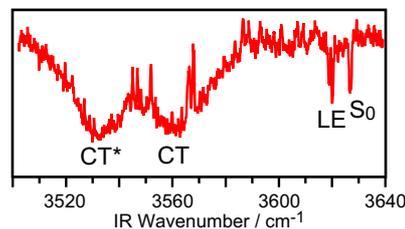


図3.LE/CT状態のOH伸縮振動スペクトル

【過渡赤外分光法による CT 状態の構造決定】上述の実時間観測に加えて、過渡赤外分光法により CT 電子状態の構造についての情報を得ることに成功した。詳細は 4P067 で発表するので、ここでは簡単に結果だけを述べる。CH 伸縮振動領域の過渡赤外スペクトルを測定した結果、CT 状態のジシラニル基内のメチル基の CH 伸縮振動数が他の電子励起状態 (S<sub>0</sub>、LE、CT\* 状態) に比べて大きく分裂していることがわかった。量子化学計算の結果、観測されたメチル基の  $\nu_{\text{CH}}$  の分裂は平面型の  $\sigma_{\text{Si-Si}} \pi^*$  状態でのみ再現された。つまり、

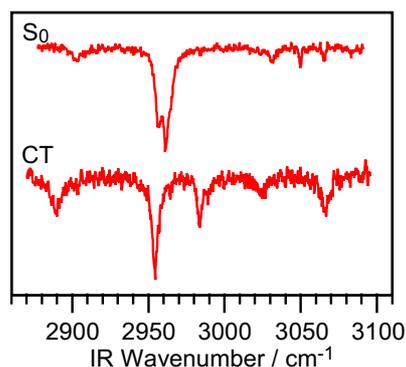


図4.CPDS-水クラスターの過渡赤外スペクトル

CT 状態はジシラニル基がねじれてフェニル基と同一平面になった構造であると決定された。一方、中間状態である CT\* 状態では S<sub>0</sub> 状態と同様にジシラニル基とフェニル基が垂直になっていると帰属されることから、CT\* 状態から CT 状態へ移る際にねじれが生じると考えられる。

【まとめ】CPDS およびその溶媒和型クラスターを対象として様々な分光法を用いて ICT 反応機構や CT 状態の構造の解明を行った。本研究で CT 状態がねじれた構造であることが明らかとなったが、“ねじれ”は単に電子状態間の平衡構造の違いを表しているだけではなく、LE 状態と CT\* 状態とのカップリングを担う点で重要であり、“分子内電荷移動反応にねじれは必要である”と言える。本研究はフェニルジシランを対象としているが、この結果はジメチルアミノベンゾニトリル系の ICT 反応を議論する上でも同様の議論が出来るのではないかと考えている。

- 【文献】 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* **107**, 10781 (2003).  
4. H. Ishikawa, *et al.* (submitted).