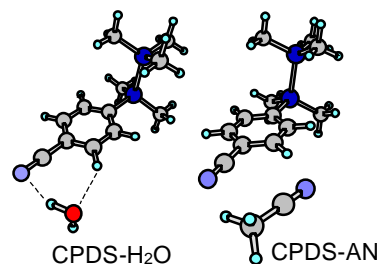


(東北大院理・神戸大院自然*) ○杉山益之・石川春樹*・瀬高 渉・吉良満夫・三上直彦

【序】 (*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS)は分子内電荷移動(ICT)反応を起こすことが知られている分子の一つである。CPDSのICT反応では、光励起で生成した局所励起(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 π 軌道に電子が移動し電荷移動(CT)状態が生成する。我々はICT反応機構の解明のために、ジェット冷却したCPDSに対する種々のレーザー分光を行ってきた[1]。最近、過渡赤外分光法を用いて、CT状態の平衡構造がジシラニル基とフェニル基が同一平面にある平面型であることを明らかにした[2]。この結果は、ジメチルアミノベンズニトリル類のTICT機構と類似したねじれ型の構造変形がICT反応に伴って起こっていることを明確に示したものであり、単量体におけるICT反応についてはその詳細まで明らかにすることが出来た。次のステップとして超音速ジェット中に生成する溶媒和型クラスターを用いたICT反応におけるミクロな溶媒和の影響を検討した。これまでにCT蛍光のStokesシフトの大きさなどからICT反応における溶媒和の影響について議論を行ってきた[3]。本研究ではより詳細に溶媒和が与える効果を調べるために、種々の溶媒和型クラスターを対象とした過渡赤外分光を行った。今回は水素結合により結合したCPDS-H₂O、双極子-双極子相互作用で結合したCPDS-CH₃CN (AN)のそれぞれ1対1クラスターを対象として、CPDS-H₂OクラスターのOH伸縮振動(ν_{OH})領域、及び両者のCN伸縮振動(ν_{CN})領域の過渡赤外スペクトルを測定し、ICT反応における溶媒和に関する新たな知見を得たので、以下報告する。



【実験】 過渡赤外スペクトルはナノ秒パルスレーザーを用いた紫外-赤外二重共鳴分光法により測定した。紙面の制限により詳細は講演で述べる。

【結果】 1. CPDS-H₂O クラスターの ν_{OH}

図1にCPDS-H₂OクラスターにおけるH₂Oの逆対称伸縮振動(自由OH)領域の過渡赤外スペクトルを示した。比較のためにS₀状態の赤外スペクトルも併せて示した。励起紫外光と赤外光を同時($\Delta t = 0$ ns)に入射した場合、S₀状態のバンド、低波数シフトが小さなLE状態のバンドに加えて2本のブロードなバンドが現れた。さらに遅延時間をおくとその2本の強度比が変化し、低波数側の1本だけになった。これらのバンドは強度比が変化するものの振動数は変化しない。これは、CT状態に2つの安定な配置があることを示唆しており、以下、バンド強度の減衰が速い方をCT*状態、遅い方をCT状態と呼ぶ。バンド強度の時間変化の解析からCT状態はCT*状態から生成し、ICT反応が2段階で進行することが示された。

2. CPDS-H₂O クラスターの ν_{CN}

CT*状態についての情報を得るために、CN伸縮振動の測定を行った。CPDS-H₂OクラスターのS₀状態の ν_{CN} バンド(2238 cm⁻¹)から約80 cm⁻¹低波数シフトした位置に2本の過渡バンドが観測された。LE状態のバンドは遷移強度が小さい

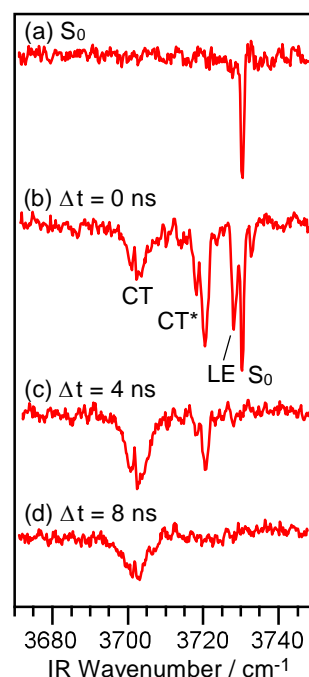


図1. CPDS-H₂OのOH伸縮振動領域の過渡赤外スペクトル。紫外光と赤外光の遅延時間は図中に示した。

ため観測されなかった。このバンド付近を拡大した過渡赤外スペクトルを図 2 に示した。実測のスペクトルは二つのバンド A(2160 cm^{-1}), B(2155 cm^{-1})の重ね合わせでよく再現された。A、B の相対強度は Δt に依存して変化しており、それらの時間発展を ν_{OH} バンドの時間発展と比較し、A を CT*状態、B を CT 状態のそれぞれのバンドに帰属した。両者の CN 伸縮振動数が近いこと、CPDS 単量体では CT*状態に対応するバンドが現れないことを考慮し、CT*状態は CT 状態と同じ電子状態であるが溶媒分子の相対的配置が異なる異性体であると帰属した。つまり CT*状態から CT 状態への遷移はクラスター内の H_2O 分子の再配向であり、この結果は微視的な溶媒和の過程を理解する上で非常に重要であると言える。

3. CPDS-AN クラスターの ν_{CN}

CPDS-AN クラスターでは S_0 状態の CPDS 側の ν_{CN} バンド (2241 cm^{-1})から約 90 cm^{-1} 低波数シフトした位置に過渡バンドが観測された。このバンドを拡大した過渡赤外スペクトルを図 3 に示す。CPDS- H_2O クラスターの場合と同様に実測のスペクトルは C(2151 cm^{-1}), D(2147 cm^{-1})の 2 つのバンドの重ね合わせで再現された。時間発展の様子から C を CT*状態、D を CT 状態のバンドに帰属した。 ν_{CN} バンドの時間発展から CPDS-AN クラスターでも ICT 反応過程における溶媒分子の再配向が起こっていることがわかった。

【考察】過渡赤外分光から得られた CT*、CT 状態の時間発展は図 4 で示すようなスキームで再現できた。LE 状態の時間発展は他の振動や LE 蛍光から求めたものを利用した。先に述べたように CT*から CT 状態への遷移は溶媒分子の再配向と考えられる。時間が経つと CT*状態がほぼ無くなることから、CT 状態の方がエネルギー的に安定であると言える。今回観測された溶媒分子の再配向は、 S_0 や LE 状態では主に CN 基に局所的な電気双極子モーメントが存在しているのに対し、CT 状態ではジシラニル基から CN 基にわたる分子全体に大きな双極子モーメントができるために双極子-双極子相互作用が大きく変化し、その安定化を大きくするように溶媒が動くためであると考えられる。また、今回の測定で得られた時定数が非常に遅いことは注目し値する。再配向による安定化の大きさや速度など再配向過程の詳細を議論するには CT 状態における溶媒の位置を明らかにすることが不可欠であり、現在振動数変化あるいは理論計算をもとに検討中である。

講演では無極性溶媒についての結果も併せて、溶媒和についてより詳細な議論を行う。

文献:

- [1] H. Ishikawa *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6220 (2002).
- [2] 杉山ら 分子構造総合討論会 2004 4 P067, 広島 (2004).
- [3] H. Ishikawa *et al.* *J. Phys. Chem. A.* **107**, 10781 (2003).

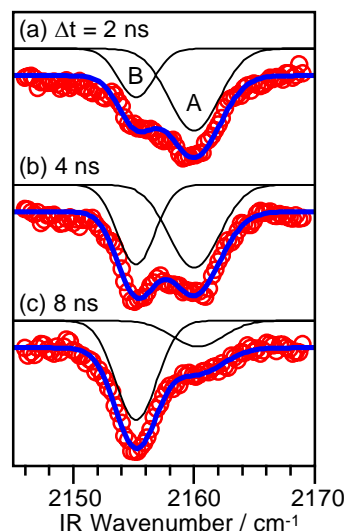


図2. CPDS- H_2O のCN伸縮振動領域の過渡赤外スペクトル。紫外光と赤外光の遅延時間は図中に示した。実測:○、実線:シミュレーション。

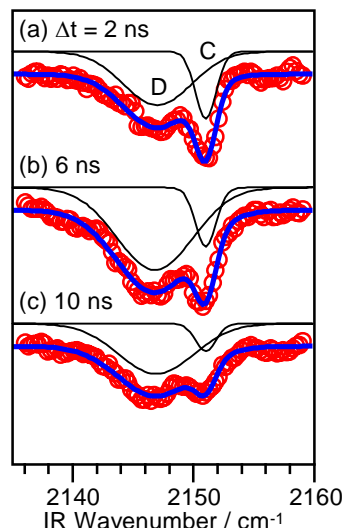


図3. CPDS-ANのCN伸縮振動領域の過渡赤外スペクトル。紫外光と赤外光の遅延時間は図中に示した。実測:○、実線:シミュレーション。

	LE	↔	CT*	→	CT
H_2O		0.57		2.0	
AN		2.0		4.0	

図4. CPDS- H_2O 及び-ANクラスターのICT反応スキームとその過程の実効的な時定数(単位はns)。