

(東北大院理・神戸大院自然^{*}) 杉山 益之・〇石川 春樹^{*}・瀬高 渉・吉良 満夫・三上 直彦

【序】我々は分子内電荷移動(ICT)反応機構の解明のために、ジェット冷却したフェニルジシラン類に対する種々のレーザー分光を行ってきた[1]。(p-cyanophenyl)pentamethyldisilane (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た電荷移動(CT)状態が生成する。最近、我々は過渡赤外分光法を用いて、CT 状態の生成に伴いジシラニル基とフェニル基の間のねじれ型構造変化が起こ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ゾニトリル類の TICT 機構と類似したねじれ型の構造変形が起こっていることを明確に示したものである。

ICT 反応を特徴付けるもう一つの過程は極性溶媒分子の再配向である。生成した CT 状態は溶媒分子の再配向によって安定化される。そこで、我々は次のステップとして CPDS の溶媒和型クラスターを対象として過渡赤外分光を行い、ICT 反応における溶媒再配向過程を検討した。昨年の本討論会で CPDS-H₂O クラスターを例に挙げて溶媒再配向が起こっていることを報告したが[3]、H₂O 分子の配向については議論の余地を残していた。本講演では H₂O 分子の 2 つの OH 伸縮振動数の相関に基づいた CT 状態における H₂O の配向の決定と、CPDS と H₂O の 1 対 2 クラスターにおける再配向過程を中心に ICT 反応における溶媒再配向過程について議論する。

【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-赤外ポンプ-プローブ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。

【結果と考察】1. CPDS-H₂O クラスターにおける H₂O 分子の配向

CPDS-H₂O クラスターの CT 状態の OH 伸縮振動領域の過渡赤外スペクトルを図 1 に示した。自由 OH 伸縮と水素結合した OH 伸縮の両方に CT 状態と帰属された 2 つのバンドが現れている。LE 状態から生成する状態を CT1、遅れて CT1 から生成する状態を CT2 と呼ぶ。昨年報告したように、両者の CN 伸縮振動数が 5 cm⁻¹ しか異なることから CT1 状態と CT2 状態は H₂O 分子の配向が異なる異性体と帰属され、CT1 から CT2 への遷移は溶媒分子の再配向過程であると帰属された。量子化学計算から図 2 に示したような H₂O 分子の配向が異なる異性体を得られた。それぞれの OH 伸縮振動数は図 1 に示している。これまでは計算を基に暫定的に CT1 が linear 型、CT2 が on-ring 型と帰属していた。

H₂O 分子を含むクラスターの赤外分光はこれまでに非常に多くの報告がある。それらの結果を用いた CT 状態の配向の決定を試みた。H₂O 分子の一方の OH 基がプロトン供与部となる linear 型構造をとる 1 対 1 クラスターに着目し、自由 OH 伸縮振動数(ν_{OH}^f)と水素結合した OH 伸縮振動数(ν_{OH}^H)の関係を吟味した。これまで報告された linear 型クラスターの ν_{OH}^f と ν_{OH}^H の関係を図 3 に示した。データ数

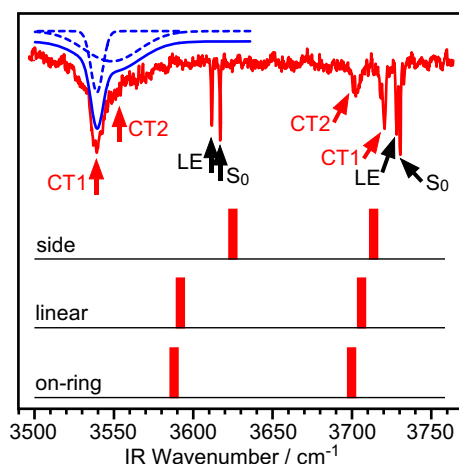


図1. CPDS-H₂Oクラスターの ν_{OH} 領域の過渡赤外スペクトル。上段が実測、下段は計算によるスペクトル。

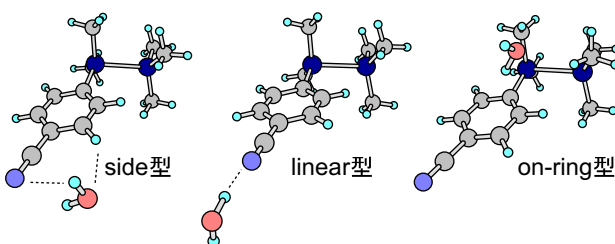


図2. CPDS-H₂OクラスターのCT状態の予想される配向

は少ないが両者の間に良い相関があることがわかる。この相関は本来等価な H₂O 分子中の 2 つの OH 伸縮振動が水素結合により非等価になることを考慮した簡単なモデルで説明することができる。図中の破線はモデル計算によって得られた ν_{OH}^f と ν_{OH}^H の関係をプロットしたものである。モデルの詳細は講演で述べる。図に CT1、CT2 のデータを加えたところ、明らかに CT1 は linear 型クラスターが示す ν_{OH}^f と ν_{OH}^H の相関を満足していることがわかる。従って、これまでの予想通り CT1 状態は linear 型の配向であると帰属することができた。

各種ベンズニトリル誘導体と H₂O 分子の 1 対 1 クラスターでは side 型配向を取るものが多く S₀ 状態、S₁ 状態についての赤外分光の報告が数多くなされているが、 ν_{OH}^f が 3728–3732 cm⁻¹、 ν_{OH}^H が 3609–3619 cm⁻¹ の範囲に全て収まっている。量子化学計算では side 型の CT 状態では S₀ 状態、LE 状態とほぼ同じ OH 伸縮振動数が得られていることから、CT2 状態は side 型でも linear 型でもない配向であると考えられるので、やはり on-ring 構造であると帰属した。

2. CPDS-H₂O 1 対 2 クラスターにおける溶媒再配向

次に CPDS-(H₂O)₂ について述べる。図 4 に S₀ 状態と CT 状態の赤外スペクトルを示した。S₀ 状態の赤外スペクトルはベンズニトリル-(H₂O)₂ のものとほぼ同じスペクトルであり、図 5 に示したような水素結合による ring 構造を取っていることがわかる。一方 CT 状態のスペクトルには 3623 cm⁻¹ に一本のバンドが現れている。S₀ 状態と同じような ring 型配向ではこの領域にバンドは現れないと予想されるので、この新たなバンドの出現は ICT 反応における H₂O 分子の再配向を示している。CN 伸縮領域のスペクトルも併せて考えると、このスペクトルには複数の異性体のバンドが現れている可能性が高い。構造の詳細は現在検討中であるが、いずれにせよ、 π 型水素結合に典型的な 3600 cm⁻¹ 台のバンドはベンゼン環の上に H₂O 分子が乗った異性体を示唆している。例えば図 5(b) に示したような H₂O 間の水素結合を保ったままベンゼン環の上に乗った配向も考えられる。

【まとめ】CPDS-H₂O クラスターを対象として ICT 反応における溶媒分子の再配向過程について、特に配向がどのように変化するかについて議論した。溶媒和型クラスターを用いることで、再配向過程についての詳細な情報を得ることに成功した。

【文献】

1. H. Ishikawa *et al.* J. Am. Chem. Soc. **124**, 6220 (2002); H. Ishikawa *et al.* J. Phys. Chem. A **107**, 10781 (2003).
2. H. Ishikawa *et al.* J. Phys. Chem. A **109**, 8959 (2005).
3. 杉山益之 他 分子構造総合討論会 2005 4B02.
4. ABN (aminobenzonitrile): K. Sakota *et al.* Chem. Phys. **283**, 209 (2002). I⁻: P. Ayotte *et al.* J. Phys. Chem. A **102**, 3067 (1998). Cl⁻: J.-H. Choi *et al.* J. Phys. Chem. A **102**, 503 (1998). BN⁻: T. Maeyama *et al.* to be published., CT1, CT2: 本研究.

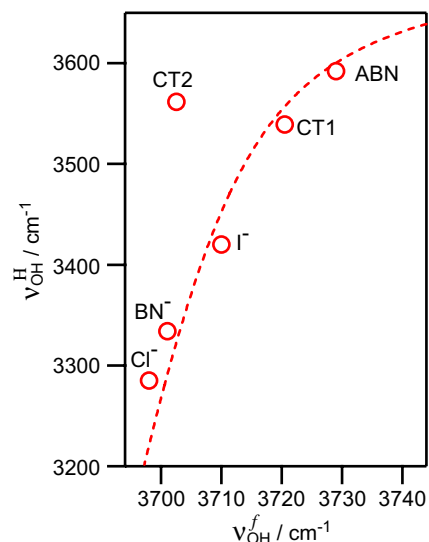


図3. linear型クラスターにおける ν_{OH}^f と ν_{OH}^H の間の相関関係。○は実測値[4]、破線はモデルによる計算値。

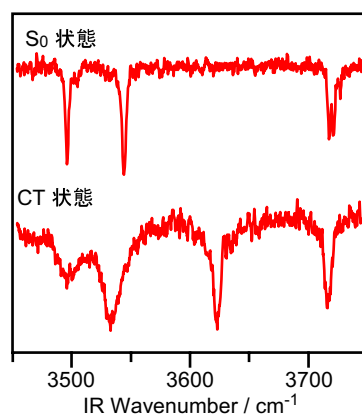


図4. CPDS-(H₂O)₂ の S₀ 状態および CT 状態の赤外スペクトル

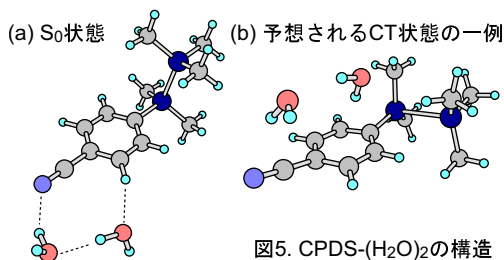


図5. CPDS-(H₂O)₂ の構造