

(東大院理) ○藪本宗土、佐藤伸、濱口宏夫

【序】芳香族カルボニル化合物が示す項間交差や光還元反応等の光誘起過程は、光物理・光化学の典型の例として重要であり、これまでに非常に多くの研究が行われてきた。一般的に光物理・光化学過程は関与する電子励起状態の電子配置によって特徴付けられる。芳香族カルボニル化合物では異なる電子配置を有する低電子励起状態が非常に近接して存在するため、置換基や溶媒の効果によりそれら電子状態の順番が入れ替わり、結果として光物理・光化学過程の経路や速度が様々に変化する。従ってそれらを正しく理解するためには、近接した低電子励起状態の電子配置やエネルギーを知ることが必要不可欠である。

定常・過渡紫外可視吸収分光、蛍光分光およびリン光分光により、励起一重項状態や最低励起三重項(T_1)状態の電子配置やエネルギーの決定は容易である。一方、 T_1 状態と非常に近接した、第二励起三重項(T_2)状態のような励起三重項状態に上記の分光法でアクセスすることは難しく、これまでの研究ではそれらの電子配置やエネルギーを直接実験的に決定することは出来なかった。そのため、多くの場合 T_2 状態のエネルギー等は仮定の下に議論が行われてきた。

我々はこれまでに T_1 状態ベンゾフェノンの過渡赤外スペクトルを観測し、 2000 cm^{-1} 以下から立ち上がり近赤外領域に広がる $T_2 \leftarrow T_1$ 遷移に帰属される電子吸収バンドを発見した。そして、この $T_2 \leftarrow T_1$ バンドから T_2 状態のエネルギーを決定し、ベンゾフェノンの S_1 状態からの項間交差が T_2 状態を介して起こることを実験的に初めて実証し[1]、近接した電子状態の観測における時間分解赤外分光法の有用性を示した。

本研究では、既存の時間分解赤外分光装置の問題点であった、感度、測定速度および掃引可能な波数領域を大幅に改善した装置を製作し、芳香族カルボニル化合物各種の近接電子状態間遷移のさらに詳細な観測を行った。

【実験】時間分解赤外分光装置は、我々が開発した分散型 AC 結合方式[2]を元に改良を加え、新規に製作した。Q スイッチ Nd:YLF レーザの第三(349 nm)あるいは第四高調波(262 nm)を用いた光励起により誘起される赤外吸光度変化を、 MoSi_2 赤外光源($\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)あるいはタングステン-ハロゲンランプ($4000 \sim 10000\text{ cm}^{-1}$)からの放射光をプローブ光として観測した。プローブ光はモノクロメータ(焦点距離: 50 cm)により単色化された後、MCT($\sim 2000\text{ cm}^{-1}$)あるいは InSb 赤外検出器($2000 \sim 10000\text{ cm}^{-1}$)により検出した。得られた信号は増幅した後、PC に搭載された高速デジタイザーによりデータ化した。測定は繰り返し速度 1200 Hz にて行った。

試料溶液はアルゴンガスを飽和させ、フローセル中を循環させた。

【結果】四塩化炭素溶液中の光励起ベンゾフェノンの時間分解赤外スペクトルを図 1 に示す。文献[1]で我々が $T_2 \leftarrow T_1$ 遷移として報告した 2000 cm^{-1} 以下から立ち上がり近赤外領域に広がった幅広い吸収バンドは 4200 cm^{-1} 付近に吸収極大を持ち、高波数側へやや強度が減少した後、 6000 cm^{-1} から高波数側はほぼフラットであることがわかった。特異値解析からこの時間分解スペクトルが、寿命 $4.8\text{ }\mu\text{s}$ の単一指数関数の時間依存成分のみから成り立っていることがわかった。従って、この幅広い吸収バンドは観測された全領域に渡って T_1 状態からの遷移に由来するものであると結論づけられる。

さらに、アセトフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、9-フルオレノンとミヒラーケトンに

についても時間分解赤外スペクトルを測定した(図2)。特異値解析から、これらの化合物においても時間分解スペクトルはどれも単一の時間成分から成り立っており、従って、 T_1 状態からの遷移に由来する吸収が観測されたと考えられる。

ベンゾフェノンおよびアセトフェンは T_1 状態においてどちらも $n-\pi^*$ 型電子配置をとることが知られている。各々の T_1 状態の赤外吸収スペクトルを比較すると、ピークの位置が 1000 cm^{-1} 程ずれてはいるが、低波数側から立ち上がってすぐに顕著な吸収極大が存在し高波数側にはほぼ平坦な幅広な吸収が広がっている点で、類似したスペクトル形を有していることがわかった。

一方、4-フェニルベンゾフェノンおよび9-フルオレノンとはともに T_1 状態で $\pi-\pi^*$ 型電子配置をとるが、これらの T_1 状態の赤外吸収スペクトルは共に、 10000 cm^{-1} より高波数側にピークを持つ非常に強い吸収バンドが存在し、低波数側には小さな吸収バンドがピーク、あるいは強いバンドの肩として観測されている点で非常に類似していることがわかった。

また、ミヒラーケトン T_1 状態においてCT型電子配置をとるが、その T_1 状態の赤外吸収スペクトルは、 10000 cm^{-1} より高波数側にピークを持つ非常に強い吸収バンドが観測された点で $\pi-\pi^*$ 型のものと同様だが、低波数側に弱い吸収バンドは観測されなかった。

T_1 状態の芳香族カルボニル化合物の赤外吸収スペクトルについて、電子配置の各型それぞれに一定の類似性を見いだしたが、これらの吸収バンドが単一の遷移によるものなのかどうかは現時点では明らかになっていない。現在これらのスペクトルに対する溶媒効果等を観測することで、より詳細なバンドの帰属を試みている。

【参考文献】

- [1] S. Yabumoto, S. Sato, H. Hamaguchi, Chem. Phys. Lett., 416 (2006) 100.
 [2] K. Iwata, H. Hamaguchi, Appl. Spectrosc., 44 (1990) 1431.

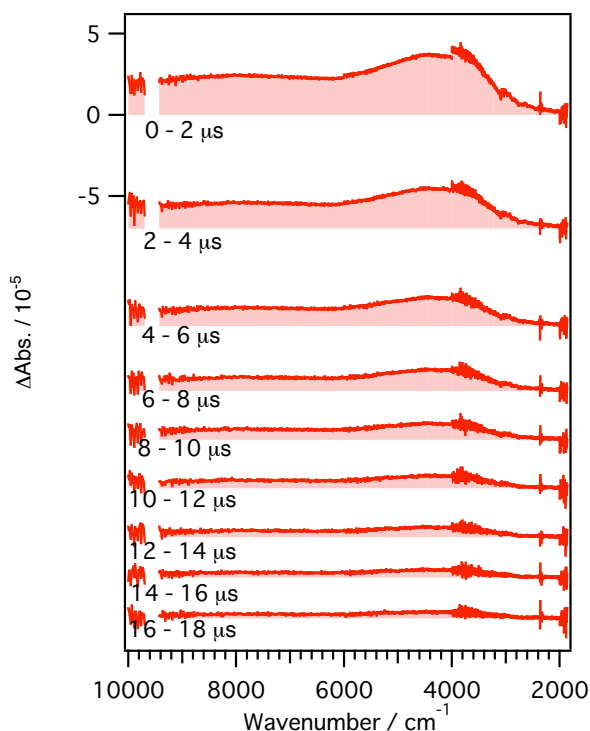


図1 四塩化炭素溶液中における光励起ベンゾフェノンの時間分解赤外スペクトル

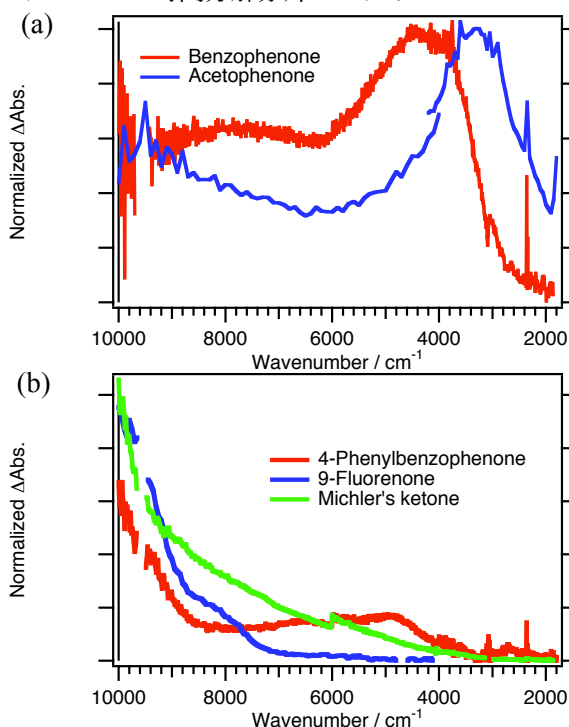


図2 芳香族カルボニル化合物各種の時間分解赤外スペクトル: (a) T_1 状態が $n-\pi^*$ 型電子配置 (b) T_1 状態が $\pi-\pi^*$ 型およびCT型電子配置