

時間分解赤外分光法を用いた フルオレノンの光励起状態の構造評価

化学技術部 化学材料チーム 田中聡美
加藤千尋

時間分解赤外分光法をもちいて、芳香族カルボニル化合物であるフルオレノンの励起状態から基底状態への緩和過程を観測し、極性溶媒中で最低励起一重項状態 (S_1) と最低励起三重項状態 (T_1) の赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルの CO 伸縮振動数が二重結合領域に存在したことから、 S_1 と T_1 の双方の励起状態とも $\pi\pi^*$ の電子状態を取っていることが振動分光学的に明らかとなった。また励起状態では、芳香環の結合性 π 軌道から励起された電子が、芳香環と CO の反結合性 π 軌道の双方に非局在化しており、CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動がミキシングを起こしていることがわかった。この電子の非局在化ならびに CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動とのミキシングの度合は、 T_1 に比べて S_1 の方がより大きいと考えられる。

キーワード：フルオレノン、時間分解赤外分光法、光化学反応

1 はじめに

芳香族カルボニル化合物は、分子の化学構造や溶媒の極性により光化学反応性をはじめとする光物性に多様性を示すことが知られている。これは、エネルギーの低い励起状態として、 $n\pi^*$ 状態と $\pi\pi^*$ 状態が近接しており、光物性を決定する上で重要となる最低励起状態が、 $n\pi^*$ 状態または $\pi\pi^*$ 状態のいずれかになるかが分子の化学構造や溶媒の極性により大きく左右されることに起因している。

最低励起状態の同定に関しては蛍光・りん光の寿命や量子収率、溶媒効果など、いくつかの指針がある。その中で、時間分解振動分光法は、励起状態の同定のみならず、過渡的な状態における分子の構造とダイナミクスを直接観測できる有用な手法として着目されている¹⁾。田原らは、時間分解ラマン分光測定により、最低励起三重項状態 (T_1) が $n\pi^*$ であるベンゾフェノンの CO 結合は単結合的 (1218 cm^{-1}) で、 $\pi\pi^*$ である 4-フェニルベンゾフェノンの CO 結合は二重結合性 (1522 cm^{-1}) を保っていることを報告しており、芳香族カルボニル化合物の最低励起状態の特定に CO 伸縮振動数の値が有効な指標であることを示している²⁾。

本研究では、芳香族カルボニル化合物として、図1に示すフルオレノン (FL) を対象とし、時間分解赤外分光法ならびに分子軌道法計算を用いて、励起状態の構造について検討したので報告する。

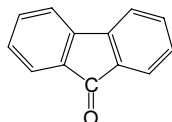


図1 フルオレノンの化学構造

2 実験

FL のアセトニトリル- d_3 溶液を、ダイオードレーザー励起 Nd: YLF レーザ (Continuum, HPO-1000) の4倍波 [266 nm, 半値幅: $\sim 10\text{ ns}$, パワー: $70\text{ }\mu\text{J/pulse}$, 繰り返し: 600 Hz] で光励起し、ナノ秒時間分解赤外分光装置³⁾により過渡赤外スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、特異値分解解析⁴⁾を用いて励起状態のスペクトルを得た。

3 結果および考察

表1に、時間分解赤外分光測定より得られた FL の基底状態ならびに励起状態におけるカルボニル基 CO の伸縮振動数を示す⁵⁾。基底状態 (S_0) に比べ、励起状態では FL の CO 伸縮振動数は低波数シフトした。これは光励起に伴い、CO 基の電子構造が変化し、CO 結合の結合次数が低下したことを意味するが、いずれも二重結合領域に存在していた。これより、FL のアセトニトリル- d_3 中での最低励起一重項状態 (S_1) と T_1 状態の帰属はいずれも $\pi\pi^*$ 状態であると考えられる。溶媒効果などから極性溶媒中でのフルオレノンの最低励起状態の帰属は、 S_1 , T_1 とも $\pi\pi^*$ であることが報告されている⁶⁾。本時間分解赤外スペクトルで得られた結果は他の測定結果と矛盾しないものであった。

上記の実験結果を検証し、 S_1 , T_1 の構造を議論するため、Gaussian 98⁷⁾で、B3LYP/6-31G(d) (S_0 状態) ならびに CIS/6-31G(d) (S_1 および T_1 状態) レベルの計算を行い、構造最適化、自然ポピュレーション解析、赤外スペクトルの予測をした。図2に $\pi\pi^*$ 励起に関わるフルオレノンの分子軌道を、また、表2に CO 結合の結合次数、ならびに π_{CO} と

表 1 時間分解赤外分光法より得られたフルオレノンの基底状態 (S_0) ならびに励起状態 (S_1 , T_1) の CO 伸縮振動数とその ^{18}O 同位体シフト値。

	S_0	S_1	T_1
波数 / cm^{-1}	1716	1544	1600
^{18}O 同位体シフト値 / cm^{-1}	-28	-8	-20

表 2 CO の結合次数と π_{CO} と π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和の計算結果。

	S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$T_1(\pi\pi^*)$
CO 結合次数	1.77	1.52	1.66
$\pi_{\text{CO}} + \pi^*_{\text{CO}}$	2.00	2.38	2.20

表 3 振動計算より得られた C=O 伸縮振動が主に起因するバンドの波数^{*1} とその ^{18}O 同位体シフト値、ならびに帰属 (PED の値)。

	S_0	$S_1(\pi\pi^*)$	$T_1(\pi\pi^*)$
波数 / cm^{-1}	1751	1604	1682
^{18}O 同位体シフト値 / cm^{-1}	-32	-25	-30
COstr	94	85	93
帰属 / % CCstr	9	16	12
Five Ring def	11	14	11

^{*1} スケール因子 (振動数の実測値に対する計算値の比) は B3LYP 法で求めた基底状態のスペクトルについては 0.97 を、CIS 法で求めた励起状態のスペクトルについては 0.86 を用いた。

π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和を、表 3 に振動計算より求めた CO 伸縮振動が主に起因するバンドの振動数とその帰属 (PED ; potential energy distribution の値) を示す。

表 1 の実験結果より、CO 伸縮振動数は S_1 の方が T_1 に比べて低下の度合いが大きく、 S_1 の方が CO 結合次数が低いことがわかった。図 2 に示すとおり、FL の $\pi\pi^*$ 励起では主に芳香環の結合性の π 軌道から、CO と芳香環の双方に広がった反結合性の π^* 軌道に電子が励起される。CO 結合次数の低下は、励起された電子の、芳香環と CO 基の反結合性軌道の双方への非局在化を示唆する。これは、表 2 に示すように、 S_1 の方が T_1 に比べて π_{CO} と π^*_{CO} 軌道に存在する電子のポピュレーションの和が大きく、励起された電子が CO の π^* 軌道に存在している割合が大きいことと合致する。この S_1 でのより高い非局在化は ^{18}O による CO 伸縮振動数の同位体シフト量にも影響を与えており、 S_0 や T_1 に比べて S_1 では同位体シフト量が小さい結果となった。これは、 S_1 では非局在化の度合いが強く、CO 伸縮振動と芳香環の伸縮振動モードなど他の振動モードとのミキシングが起こっていることに因ると考えられ、表 3 に示した振動計算結果もこれを支持するものであった。

4 まとめ

芳香族カルボニル化合物 FL について、時間分解赤外分光法ならびに分子軌道法計算を用いて、励起状態の構造を

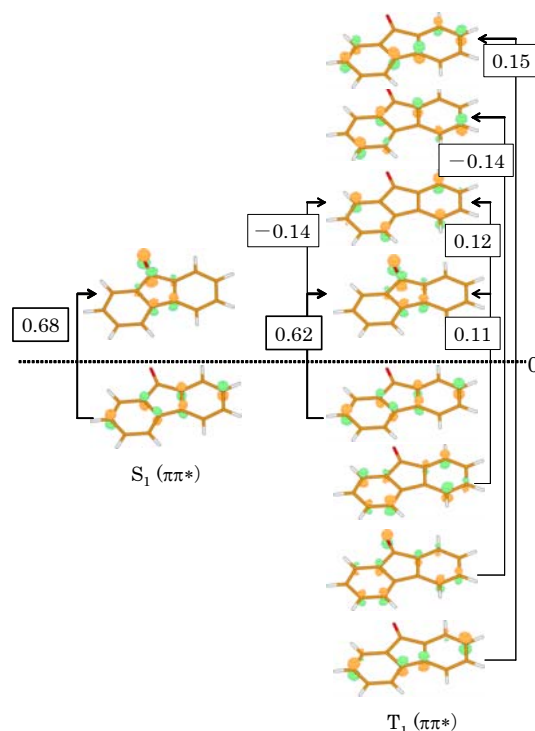


図 2 フルオレノンの $\pi\pi^*$ 励起に関わる分子軌道^{*3} (□内: それぞれの励起に対する波動関数の係数)
^{*3} 分子軌道の可視化には molden[®]を用いた。

明らかにした。冒頭でも述べたが、励起状態、特に T_1 の構造によりカルボニル化合物の光化学反応性は大きく変化する。2-ブチルアミンによる光還元反応の収率は、ベンゾフェノンではほぼ 1 であるのに対して、FL では約 0.04 と極めて反応性が低い⁹⁾。FL (1600 cm^{-1}) とベンゾフェノン (1218 cm^{-1}) の T_1 における CO 伸縮振動数の差は光化学的反応性と T_1 の性質の違いを反映したものと言え、時間分解振動分光法を用いて分子構造を解析することは分子の光反応性などの物性を議論する上で大変有用な手法といえる。

文 献

- 1) H. Hamaguchi ; Vibrational Spectra and Structure, **16**, 227 (1987).
- 2) T. Tahara et. al ; J. Phys. Chem. , **94**, 171 (1990).
- 3) M. Hashimoto et. al ; Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2002.
- 4) T. Yuzawa et. al ; J. Mol. Struct., **352/353**, 489 (1995).
- 5) S. Tanaka et. al ; Chem. Phys. Lett., **381**, 385(2003).
- 6) T. Kobayashi et. al ; Chem. Phys. Lett. **43**, 429 (1976).
- 7) M. J. Fisch et. al ; Gaussian98, Revision A.7 (1998) Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA.
- 8) G.Schaftenaar et. al ; J. Comput.-Aided Mol. Design, **14**, 123 (2000).
- 9) P.J. Wagner et. al ; J. Am. Chem. Soc., **107**, 7093 (1985).