

## [研究成果]

## 分子内電荷移動反応におけるねじれ型構造変化と溶媒再配向過程

- 過渡赤外分光と量子化学計算による構造決定 -

石川春樹

神戸大学大学院自然科学研究科分子物質科学専攻

杉山益之・瀬高渉・吉良満夫・三上直彦

東北大学大学院理学研究科化学専攻

分子内電荷移動(ICT)反応の理解を深めるためには反応に伴う溶質分子の構造変化と溶媒分子の再配向過程に対する情報が不可欠である。我々はそれらについての詳細な知見を得るためにシアノフェニルジシラン(CPDS)及びそ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。実測及び量子化学計算の結果を基に電荷移動状態の構造及び反応における溶媒分子の再配向過程を検討した。その結果、CPDSがICT反応においてねじれ型の構造変化を起こすことを明らかにし、さらに溶媒和型クラスターにおける溶媒再配向過程の詳細な知見を得ることに成功した。

## 1. 序

光誘起分子内電荷移動(Intramolecular Charge-Transfer; ICT)反応は種々の化学反応の初期過程として重要な反応の一つであり、Lippertによる $\rho$ ジメチルアミノベンズニトリル(DMABN)分子の研究[1]以来非常に多くの研究が行われてきた[2]。図1に示すように、無極性溶媒である $n$ -ヘキサン中で266 nmの光でDMABNを励起すると29000  $\text{cm}^{-1}$ 付近に極大を持つ蛍光が観測される。一方、極性溶媒であるアセトニトリル中で励起すると29000  $\text{cm}^{-1}$ 付近に極大を持つ蛍光とそれより大きくStokesシフトした蛍光の二重蛍光が観測される。29000  $\text{cm}^{-1}$ 付近に極大を持つ蛍光はベンゼンの $S_1$ 状態に対応する $\pi\pi^*$ 状態からの蛍光である。大きくStokesシフトした蛍光は溶媒の極性が高いほどそのシフトが増大することから、分子内で著しく電荷が偏った状態からの蛍光であると帰属された。この電子励起状態を電荷移動(Charge Transfer; CT)状態と呼ぶ。一方、高波数側の $\pi\pi^*$ 状態のように電荷が分離していない励起状態を局所励起(Local Excited; LE)状態と呼ぶ。このような二重蛍光がICT反応の特徴である。

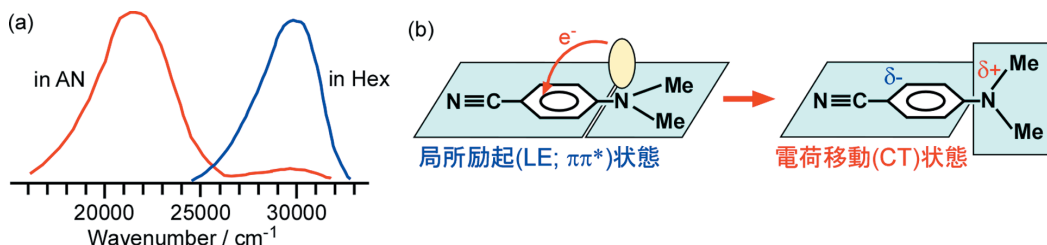


図1 ジメチルアミノベンズニトリルの(a) 蛍光スペクトルと(b) TICT 機構の模式図

これまでに ICT 反応機構について多くのモデルが提唱されてきた。その中でも広

く受け入れられているものに、反応に伴い電荷受容部と供与部の間のねじれ型構造変化が起こるとする Twisted-ICT(TICT)機構がある。図 1(b)に模式的に示したように、LE 状態でジメチルアミノ基の N 原子の非結合軌道にある電子がシアノフェニル基に移動し CT 状態を生成する。その際にジメチルアミノ基がシアノフェニル基に対して  $90^\circ$ 回転する機構である[3]。しかしながら、分光学的手法を用いて明確にねじれ型構造変化を示した例はなく、議論が続いていた。さらに、初めに光励起した LE 状態と CT 状態では溶質分子の電荷分布が大きく異なるため、生成した CT 状態を安定化するように極性溶媒が再配向する。この再配向過程が ICT 反応を特徴づけるもう一つの過程である。

このような ICT 反応を示す化合物としてフェニルジシラン類がある[4,5]。吉良らは図 2 に示したように、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  $\pi$  軌道に電子が移動した電荷移動(CT)状態( $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$  状態)が生成する機構を提案した[4]。彼らの機構でも電荷供与部と受容部間の単結合まわりのねじれ型構造変化が起こると考えられていた。分子構造を見ると DMABN とは逆の方向へねじれているように見えるために(Orthogonal ICT; OICT)機構と名付けられた。しかしながら、フェニルジシランにおけるジシラニル基の  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道と DMABN におけるジメチルアミノ基の N 原子の非結合軌道の役割に着目すると TICT と同様の機構であると言える。

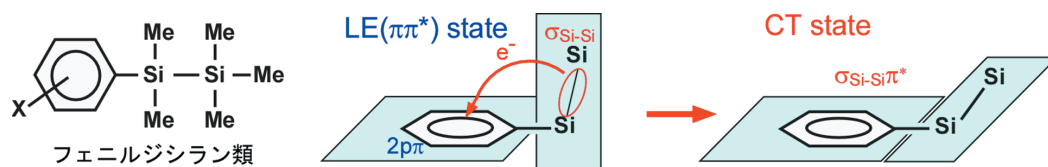


図 2 フェニルジシラン類とその OICT (TICT) 機構の模式図

我々は 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[6-8]。超音速ジェット中では極低温気相孤立系にある分子の分光測定が可能となる。このような状態では溶媒和の影響を排除した反応分子そのものの CT 状態の構造や性質を明らかにすることができるため、溶媒和を議論する際に基礎となる重要な情報を得ることができる。さらに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ると反応分子に溶媒分子が 1 個、2 個と配位するときの CT 状態の安定化の情報が得られるので、微視的な溶媒和の効果を調べることができる。本研究では、液相の研究結果から最も ICT 反応が起こりやすいと考えられる(*p*-cyanophenyl)pentamethyldisilane (CPDS)を対象とした。我々はこれまでに主に CT 蛍光の観測に基づいた種々の分光研究を行い、CT 状態が予想通り  $\sigma_{\text{Si-Si}}\pi^*$  型の電子配置をとっていることや微視的溶媒和についての情報を得てきた[7,8]。しかしながら、CT 蛍光は非常にバンド幅が広く構造も示さないため、CT 状態の構造についての詳細な情報を得ることはできなかった。そこで我々は過渡赤外分光法を用いて CPDS 及びその溶媒和型クラスターの CT 状態の構造を明らかにし、ICT 反応の理解を深めることを目的とした研究に着手した。

本稿では我々の CPDS 及びその溶媒和型クラスターに対する過渡赤外分光法を用いた ICT 反応の研究の成果を紹介する[9,10]。

## 2. 実験と計算

### 2.1. 実験

超音速ジェット中では試料分子の濃度が著しく小さいため、通常の直接吸収による振動スペクトルの測定は困難である。そこで本研究では蛍光検出二重共鳴分光法を用いて基底状態の赤外スペクトル及び励起状態の過渡赤外スペクトルの測定を行った。ここでは、本研究で用いた赤外分光法の説明を行う。実験装置等の詳細は文献を参照して頂きたい[9,10]。

#### 2.1.1. 赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法[11]

図 3(a)に赤外-紫外(IR-UV)二重共鳴分光法のスキームを示す。一般にポピュレーションラベル分光と呼ばれている方法の一つである。紫外レーザー光の波長は分子あるいはクラスターの特定の振電バンドに固定され、その蛍光強度は振電遷移で選択した特定の化学種の分布数を反映している。紫外レーザー光の入射約 20 ns 前に赤外レーザー光を入射する。赤外光の吸収による振動遷移が起こると基底状態の分布数が減少する。この変化は紫外レーザー光による蛍光強度の減少として検出される。このように赤外光の吸収を蛍光の減少として検出し赤外スペクトルを測定する方法が IR-UV 二重共鳴分光法である。

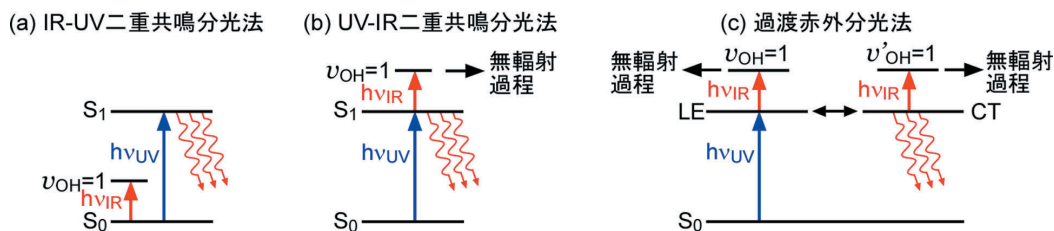


図 3 本研究で用いた赤外分光法の測定スキーム

#### 2.1.2. 紫外-赤外(UV-IR)二重共鳴分光法[12]

上述の IR-UV 二重共鳴分光において、赤外レーザー光の入射を紫外レーザー光の入射よりも遅らせると、電子励起状態における赤外スペクトルの測定が可能となる(図 3(b)参照)。一般に電子励起状態では振動励起すると、内部転換や項間交差、クラスターの場合には解離などの無輻射過程速度が大きくなるために、蛍光収率が振動基底状態よりも小さくなる。紫外レーザーによる蛍光強度は電子励起状態の振動基底状態の分布数に比例するので、赤外レーザー光による振動励起が起こると、蛍光強度が減少し、蛍光強度の減少として赤外遷移を観測することができる。

#### 2.1.3. 過渡赤外分光法

ここでは、紫外レーザー光による電子励起後に ICT 反応などの電子遷移が起こった場合について考える(図 3(c)参照)。ICT 反応ではレーザー励起後に LE 状態から CT 状態への遷移が生じる。この場合、CT 蛍光をモニターして赤外スペクトルを測定する。赤外レーザーの遅延時間が小さいときには主に LE 状態における赤外遷移が起こる。CT 状態はすべて LE 状態から生成するので、LE 状態において分布数の減少が起こった場合には結果として CT 蛍光強度が減少する。従って、CT 蛍光をモニターしておくと、LE 状態、CT 状態どちらの状態における赤外遷移も検出が出来る。赤外レーザー波長を固定して、遅延時間を掃引すると、LE 状態、CT 状態の時間発展を観測

することが可能である。

## 2.2. 計算

計算は東北大学情報シナジーセンターの大規模科学計算システム上の Gaussian 03 プログラム[13]を用いた。今回は主に電子励起状態の計算を行ったが、まず比較的簡単な CIS 計算により各電子状態の最適化構造を求め、それを初期値として CASSCF 計算を行った。CASSCF 計算ではアクティブな軌道を選択する必要がある。

CPDS は図 4(a)に示したように  $S_0$  状態ではジシラニル基がフェニル基に対して垂直に立った構造(垂直型配座)をしている。図には HOMO-2、HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1 の各分子軌道も図示した。ジシラニル基の  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道はフェニル基の  $\pi$  軌道とエネルギーが近く対称性も同じなので混合が起こり、その結果として図に示したような HOMO-2、HOMO となる。LE 状態はベンゼンの  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移に対応するため、HOMO-1 から LUMO への励起と HOMO から LUMO+1 への励起の線形結合で表される。一方、ジシラニル基がフェニル基と同じ平面内にある平面型配置では、垂直型配座の場合と異なり  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道と  $\pi$  軌道の共役が無くなっており、図 4(b)に示したような分子軌道となる。ここでは、シアノフェニル基の  $\pi$  軌道、 $\pi^*$  軌道、ジシラニル基の  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道、 $d_{\pi}$  軌道から 8 軌道を選択し、そこに 8 電子を入れる配置を用いた。最適化で得られた構造が安定構造かどうかの判定と実験結果との比較のために振動数計算を行った。

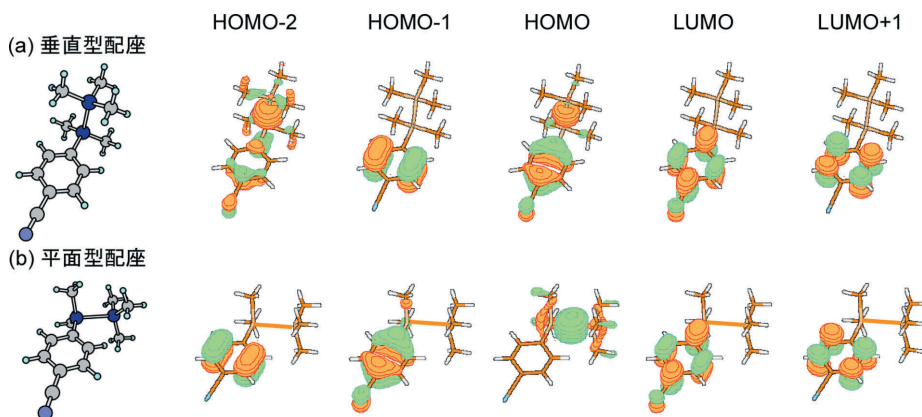


図 4 CPDS の分子軌道. (a) 垂直型配座. (b) 平面型配座.

## 3. 結果と考察

### 3.1. CPDS 及び CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの ICT 反応

過渡赤外分光の結果を述べる前に、CPDS 単量体及びその溶媒和型クラスターの ICT 反応について簡単にまとめておく[6-8]。超音速ジェット中の CPDS 単量体及び CPDS と H<sub>2</sub>O の溶媒和型クラスターの蛍光励起スペクトルを図 5(a)に示した。超音速ジェット中では分子振動や回転などの内部運動が数 K 程度まで冷却されているので、図に現れたシャープなバンドの一つ一つが振電遷移に対応する。図中に示した帰属のように CPDS 単量体の 0-0 バンドは 35519  $\text{cm}^{-1}$  に現れる。0-0 バンドから続く低波数のプログレッションはフェニル基に対するジシラニル基のねじれ振動である。CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの 0-0 バンドは CPDS 単量体に対し約 62  $\text{cm}^{-1}$  の低波数シフ

トを示す。図 5(b)に CPDS 単量体の 0-0 バンドを励起して得られた分散蛍光スペクトルを示した。高波数側の構造のあるバンドは紫外光で励起した LE( $\pi\pi^*$ )状態からの蛍光と帰属できる。一方大きく Stokes シフト( $6800\text{ cm}^{-1}$ )した構造のないバンドは液相中の蛍光スペクトルとの比較から CT 状態からの蛍光 (CT 蛍光) と帰属された。図 5(c)に示したようにねじれ振動が励起されると CT 蛍光の相対強度が劇的に大きくなるのがわかる。これはねじれ振動が ICT 反応の促進モードになっていると言える。さらに 0-0 バンドから約  $140\text{ cm}^{-1}$  高波数側のバンドを励起に用いると図 5(d)に示したようにさらに ICT 反応が促進されていることがわかる。図 5(e)には CPDS- $\text{H}_2\text{O}$  クラスターの分散蛍光スペクトルを示した。単量体のスペクトルに比べて LE 強度が大きく減少し、CT 蛍光の相対強度が増加していることがわかる。Stokes シフトの大きさは単量体から  $1100\text{ cm}^{-1}$  増加しており、 $\text{H}_2\text{O}$  一分子でも CT 状態が安定化されていることがわかる。

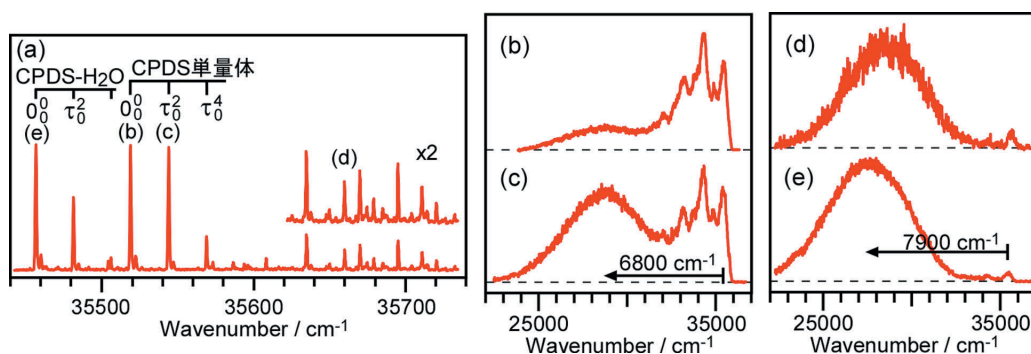


図 5 CPDS 及び CPDS- $\text{H}_2\text{O}$  クラスターの蛍光励起スペクトル(a)と分散蛍光スペクトル(b)-(e). 各分散蛍光スペクトルの励起に用いた振電バンドは図(a)中に示した。

## 3.2. CPDS 単量体の CT 状態の構造[9]

### 3.2.1. CPDS 単量体の過渡赤外分光

図 6(a)に CPDS の基底状態の赤外スペクトルを示す。CT 状態の赤外スペクトルを測定するために ICT 速度の速いバンドを電子遷移に用いた。量子化学計算および他の化合物との比較から、 $2960\text{ cm}^{-1}$ に現れた強いバンドはメチル基の縮重 CH 伸縮振動、 $2902.4\text{ cm}^{-1}$ に観測されるバンドはメチル基の対称 CH 伸縮振動であると帰属した。基底状態ではスペクトルから明らかなように 5つのメチル基はほぼ等価であると考えられる。 $3000\text{ cm}^{-1}$ よりも高波数側に観測されるバンド( $3082.3\text{ cm}^{-1}$ 、 $3032.9\text{ cm}^{-1}$ 、 $3029.3\text{ cm}^{-1}$ など)はフェニル基の CH 伸縮振動である。

図 6(b)、(c)に紫外レーザー光と赤外レーザー光の遅延時間 $\Delta t$ が 0 ns、8 ns の過渡赤外スペクトルをそれぞれ示した。紫外光と赤外光のパルスが時間的に重なっている $\Delta t=0\text{ ns}$ では基底状態に加えて LE 状態の過渡赤信号が観測される。過渡赤外スペクトルの形状は基底状態の赤外スペクトルからほとんど変化していない。これは LE 状態では CH 伸縮振動がほとんどシフトしておらず、ジシラニル基部位の構造が  $S_0$  状態と LE 状態であり変化していないことを示唆している。

$\Delta t=8\text{ ns}$ では新たに図中に矢印で示した 4本の励起状態のバンド( $2885.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $2950.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $2982.0\text{ cm}^{-1}$ 、 $3064.7\text{ cm}^{-1}$ )が観測された。これらのバンドの強度は初

め $\Delta t$ に伴って増大し、CT 蛍光の減衰と同じ時定数で減衰した。 $\Delta t = 8\text{ ns}$ 以降はスペクトルのバンドパターンに変化は見られなかった。以上から図中の $\Delta t = 8\text{ ns}$ の過渡赤外スペクトルは CT 状態の振動スペクトルであると帰属した。

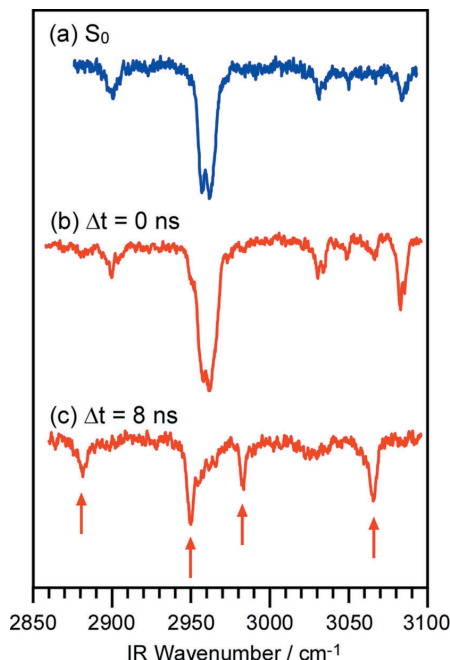


図 6 CPDS の CH 伸縮振動領域の赤外スペクトル. (a) $S_0$  状態、(b),(c)は過渡スペクトル.

CT 状態の振動スペクトルは  $S_0$  状態のものとは大きく異なっている。特にメチル基の縮重 CH 伸縮振動は CT 状態で 2 本に分裂している ( $2950.2\text{ cm}^{-1}$  と  $2982.0\text{ cm}^{-1}$ )。また CT 状態のメチル基の対称 CH 伸縮振動は基底状態から  $16.7\text{ cm}^{-1}$  低波数シフトし  $2885.7\text{ cm}^{-1}$  に観測された。さらにフェニル基の CH 伸縮振動も大きく変化し CT 状態では  $3064.7\text{ cm}^{-1}$  に強いバンドが観測された。以上のようなスペクトルの変化は CT 状態の構造や電荷分布が基底状態と大きく異なっていることを示している。

### 3.2.2. 量子化学計算

CPDS の  $S_0$  状態、LE 状態、CT 状態の情報を得るために量子化学計算を行った。まず CIS 計算を行って得られた構造を初期値として CASSCF 計算による構造最適化を行った。基底には cc-pVDZ を用いた。

図 7(a)、(b)に CASSCF 計算で得られた  $S_0$ 、LE 各状態の構造を示した。通常のベンゼン誘導体の  $\pi\pi^*$  状態に見られるように、 $S_0$  状態に比べて LE 状態ではフェニル基の C-C 結合距離が伸びているが、ジシラニル基については大きな変化は見られなかった。この結果は過渡赤外スペクトルによる予測と一致している。

いくつかの予想される CT 状態の構造について計算を行った結果、図 7(c)に示したようなジシラニル基がフェニル基と同じ平面内にある状態(平面型配座)が大きな電気双極子を持つ CT 型の性質を示す状態の中で最安定であることがわかった。平面型の CT 状態は  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道から  $\pi^*$  軌道への一電子励起配置で良く記述されている。この状態では結合性の  $\sigma_{\text{Si-Si}}$  軌道から電子が抜けていることから予想されるように、Si-Si 結合

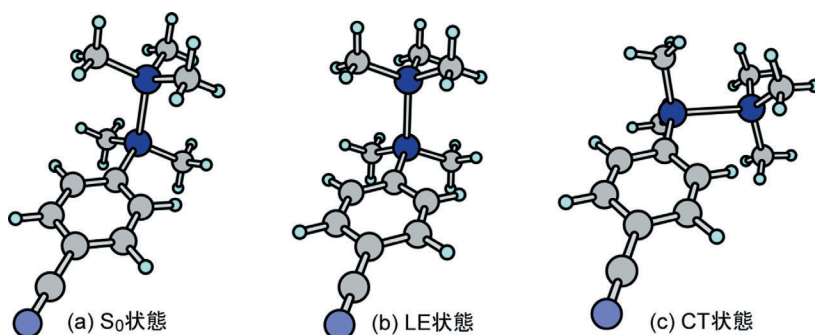


図 7 CASSCF 計算で得られた CPDS の各電子状態の最適化構造.

距離が  $S_0$  状態 ( $2.38 \text{ \AA}$ ) に比べてかなり長く ( $2.81 \text{ \AA}$ ) になっている。これは、以前の我々の研究[7]で予想していた通りである。さらに、ケイ素原子周りの結合が  $sp^3$  型から  $sp^2$  型に近づいていることがわかった。このようなジシラニル基の局所的な構造変化の結果、実測で明らかになったようにメチル基の赤外スペクトルに影響が現れたものと考えられる。CASSCF(8,8)/cc-pVDZ レベルの計算で得られた各状態の電子エネルギー( $\Delta E$ )、垂直遷移エネルギー( $T_e$ )、電気双極子モーメント( $\mu$ )を表 1 に示す。この計算では CT 状態が LE 状態よりもエネルギー的に高くなったが、これは計算レベルが不十分であるためと考えられる。本研究では各状態の振動に注目しているので、ここでは異なる電子状態間のエネルギー差についての議論は行わない。計算結果の詳細は文献[9]を参照されたい。

表 1. CASSCF 計算で得られた CPDS の各電子状態の電子エネルギー( $\Delta E$ )、遷移エネルギー( $T_e$ )、電気双極子モーメント( $\mu$ ).  $T_e$  は励起状態の安定構造における垂直遷移エネルギーを示す。

	$\Delta E / \text{eV}$	$T_e / \text{eV}$	$\mu / \text{D}$	
$S_0$	0.0	-----	5.19	垂直配座
$LE(\pi\pi^*)$	4.41	4.37	4.97	垂直配座
$CT(\sigma_{Si-Si}\pi^*)$	4.50	3.43	16.39	水平配座

### 3.2.3. 赤外スペクトルの比較

次に量子化学計算で得られた各状態について振動数計算を行い実測と比較した。Gaussian03 では CASSCF 計算で振動数計算を行うとデフォルトでは遷移強度は出力されないため、ここでは Freq=Numer オプションを入れてポテンシャルの微係数を数値的に計算することで赤外遷移強度を得た。ただし、通常の振動数計算に比べてかなり多くの計算時間を要した。図 8 にその結果を示した。計算から得られた  $S_0$  状態、LE 状態の CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルはバンドのパターンやシフトに大きな違いは見られなかった。これは実測の結果を良く再現していると言える。CT 状態について計算したところ、実測で明らかとなった縮重 CH 伸縮振動バンドの分裂が良く再現されることがわかった。また、対称 CH 伸縮バンドの低波数シフトも再現されている。従って、本研究で測定に成功した CPDS の CT 状態の赤外スペクトルから CT 状態が平面型の  $\sigma_{Si-Si}\pi^*$  型の電子励起状態であることが結論された。つまり、本研究の結果は ICT 反応に伴う垂直型から平面型へのねじれ型の構造変化を明確に示した初めての例である。

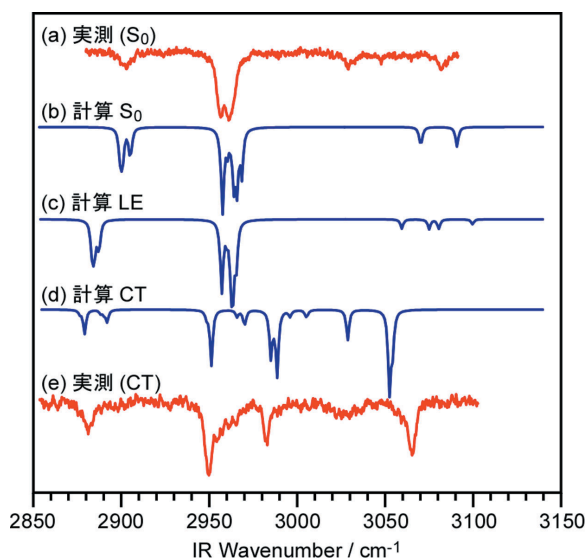


図 8 CPDS の CH 伸縮振動領域の赤外スペクトル。

### 3.3. CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの CT 状態の構造と H<sub>2</sub>O 分子の再配向過程[10]

凝集相中の ICT 反応では溶媒分子の再配向が CT 状態の安定化に大きく寄与している。溶媒和型クラスターでは溶媒の配位するサイトが限られるため溶媒の配向に関する具体的な情報を得ることができる。特に水素結合を形成する溶媒分子の OH 伸縮振動は溶媒分子間の結合や溶質分子に配位するサイトによる水素結合の状況の変化を鋭敏に反映することが知られている。そこで CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの過渡赤外分光を行うことで ICT 反応に溶媒(H<sub>2</sub>O)が及ぼす影響について研究を行った。

#### 3.3.1. CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの過渡赤外分光

図 9(a)に CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの S<sub>0</sub> 状態の OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。3730.3 cm<sup>-1</sup> と 3617.1 cm<sup>-1</sup> に OH 伸縮振動のバンドが現れる。既に報告されているベンズニトリル-H<sub>2</sub>O クラスター[14]との比較から CPDS-H<sub>2</sub>O は CN 基の横に H<sub>2</sub>O が配位した side 型の構造をとると考えられる。このとき赤外スペクトルの 3730.3 cm<sup>-1</sup> のバンドが水素結合していない OH、3617.1 cm<sup>-1</sup> のバンドが CN 基に水素結合した OH の伸縮振動に対応している。以下それぞれ自由 OH、水素結合 OH 伸縮振動バンドと呼ぶ。

図 9(b)-(d)に CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの OH 伸縮振動領域の過渡赤外スペクトルを示す。Δt = 0 ns で測定した過渡赤外スペクトルでは S<sub>0</sub> 状態の 2 つの OH 伸縮振動バンドそれぞれの付近にシャープなバンドが現れた(3728.2 cm<sup>-1</sup>、3611.7 cm<sup>-1</sup>)。これらのバンドは S<sub>0</sub> 状態のバンドからの低波数シフトが小さく、バンド強度が Δt を大きくするとすぐに減少することから LE 状態の OH 伸縮振動バンドと帰属した。LE 状態のバンドに加えて自由 OH 領域、水素結合 OH 領域それぞれにさらに 2 つのバンドが現れた(3720.5 cm<sup>-1</sup>、3702.5 cm<sup>-1</sup>、3561.8 cm<sup>-1</sup>、3539.3 cm<sup>-1</sup>)。水素結合 OH 伸縮振動バンドの低波数シフトが大きいことは、CT 状態ではシアノフェニル基が電荷受容体となり電荷が増し水素結合が強くなったためと考えられる。Δt = 4 ns のスペクトル



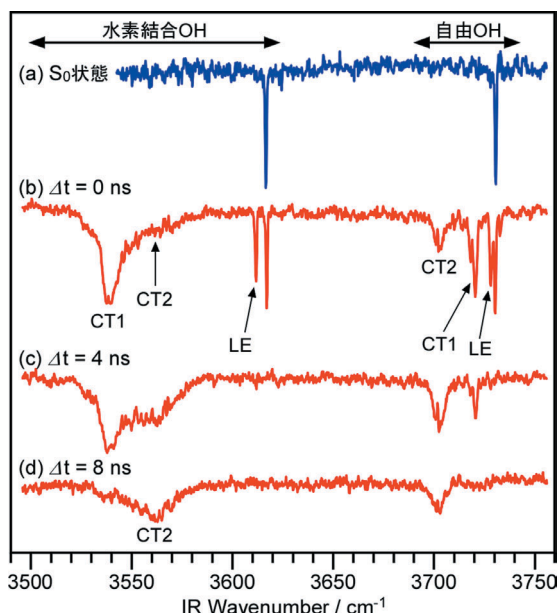


図 9 CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外スペクトル. (a)S<sub>0</sub> 状態、(b)-(d) は過渡スペクトル.

を見ると S<sub>0</sub>、LE 状態のバンドがなくなり、CT 状態のバンドのみが現れているが、相対強度に変化が見られる。さらにΔtを大きくすると自由 OH、水素結合 OH 伸縮のそれぞれの領域に 1 本ずつのバンドが残ることがわかった。相対強度の時間変化から 3720.5 cm<sup>-1</sup> と 3539.3 cm<sup>-1</sup> バンドの組が一つの状態に対応し、3702.5 cm<sup>-1</sup> と 3561.8 cm<sup>-1</sup> バンドの組がもう一つの状態に対応する。つまり、CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの CT 状態には 2 つの異なる状態が存在していることが見出された。以降、前者を CT1、後者を CT2 状態と呼ぶ。

図 10(a)に過渡赤外信号の時間発展を示す。バンドの重なりを避けるため CT1、CT2 は自由 OH 伸縮、LE は水素結合 OH の過渡赤外信号を測定した。CT2 が CT1 より

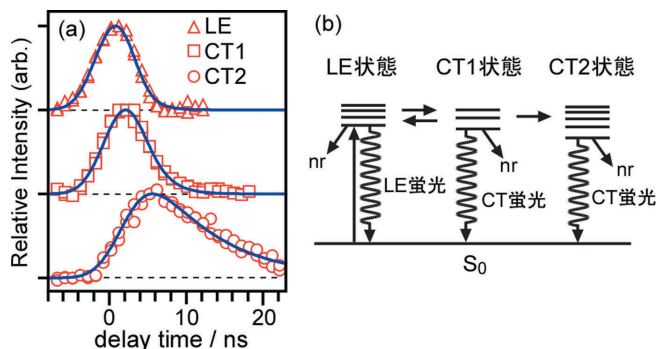


図 10 CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの各電子状態の時間変化. (a)実測のデータは白抜きの記事で示した. 図中の実線は(b)に示したスキームを基にしたシミュレーションの結果を示している. (b)中の nr は無輻射過程による失活である.

も明らかに遅く立ち上がっていることがわかる。図中の実線は図 10(b)に示したスキームに従ったシミュレーションの結果であるが、実測をよく再現している。つまり CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの ICT 反応は、LE 状態からまず 0.6 ns の時定数で CT1 状態を生成し、さらに 2.0 ns の時定数で CT2 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。この結果は CT 蛍光の寿命解析では得られなかった新しい知見である。本稿では省略するが、他の溶媒和型クラスターでも同様の 2 段階の反応が観測されている。

本研究で見出された 2 つの CT 状態の違いについて調べるために CN 伸縮振動についても測定を行った結果、CT1、CT2 状態の CN 伸縮振動数の違いがわずか 5 cm<sup>-1</sup> であった。従って、CT1 と CT2 は同じ電子状態で CPDS に対する H<sub>2</sub>O の配向が異なる異性体の関係にあることがわかった。つまり、CT1 から CT2 への変化は ICT 反応における溶媒分子の再配向過程であり、またクラスターの異性化反応であるとも言える。

### 3.3.2. 量子化学計算と赤外スペクトルの比較

計算方法は CPDS 単量体と同様に CASSCF(8,8)計算を行い、基底は cc-pVDZ を用いた。S<sub>0</sub> 及び LE 状態については、電子スペクトル、赤外スペクトルの類似からシアノ基の横から H<sub>2</sub>O が配位した side 型の構造であると考えられる。実際に量子化学計算を行ったところ、S<sub>0</sub> 状態については side 型のみが安定構造として得られた。LE 状態と S<sub>0</sub> 状態では H<sub>2</sub>O の配位の仕方がほとんど変わらないことは、実測の電子スペクトルに分子間振動のバンドが現れないことが強く示唆している。

CT 状態では図 11 に示したような 5 つの最適化構造(異性体)が得られた。図に示したように各異性体を side 型、linear 型、disilanyl-side 型、on-ring 1 型、on-ring 2 型と呼ぶことにする。

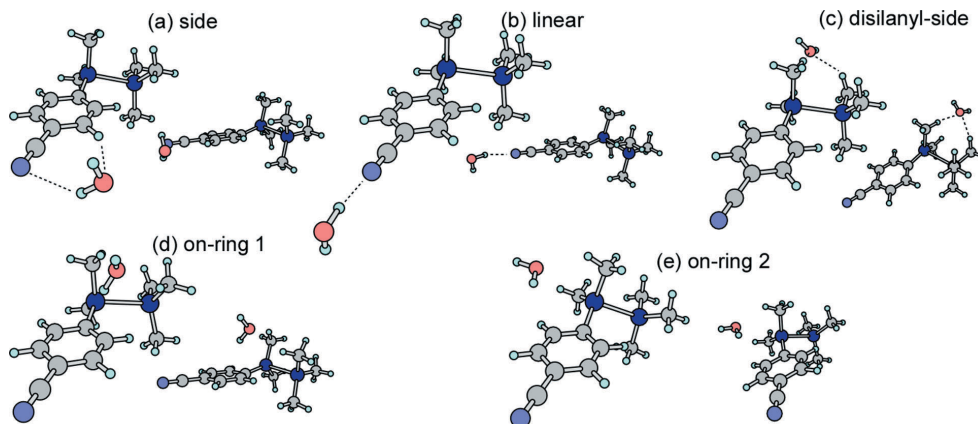


図 11 CASSCF 計算で得られた CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの CT 状態の最適化構造。

- Side 型構造は S<sub>0</sub> 及び LE 状態と似た構造で、H<sub>2</sub>O の一方の OH 基がシアノ基のフェニル平面内のπ軌道に向かって水素結合している。また、O 原子の非共有電子対とフェニル基の CH の間にも弱い水素結合的相互作用がある。
- Linear 型構造はシアノ基の N 原子の非共有電子対と OH の間の強い水素結合が形成されている。ベンズニトリル負イオンと H<sub>2</sub>O とのクラスターやアミノベンズニトリル-H<sub>2</sub>O クラスターでこのような構造を取っていることが報告されている。

・Disilanyl-side 型構造は  $\text{H}_2\text{O}$  の双極子モーメントがジシラニル基の方へフェニル基と反対の方向から向いている配置となっている。この場合はジシラニル基が正電荷を帯びているので電荷-双極子相互作用が働いている。

・2つの on-ring 構造では CT 状態にある CPDS が持つ双極子モーメントと  $\text{H}_2\text{O}$  分子の双極子モーメントの間の双極子-双極子相互作用でクラスターを形成している。そのため、クラスター全体の双極子モーメントは単量体のものよりも小さくなっている。2つの構造の違いは、on-ring 1 構造では水分子の O 原子がジシラニル基の中間を向いているのに対し、on-ring 2 構造ではフェニル基に結合したケイ素原子を向いていることである。

各異性体の相対エネルギー、双極子モーメントを表 2 にまとめた。5つの異性体の中では disilanyl-side 型構造だけが他の異性体に比べてエネルギー的に不安定である。他の異性体間のエネルギー差については今回の計算ではその差を議論できるほどの有意の差ではないと考えられる。そこで、振動数計算を行い実測との比較を行った。

表 2 CASSCF 計算で得られた CPDS- $\text{H}_2\text{O}$  クラスターの各異性体の相対エネルギー ( $\Delta E$ )、電気双極子モーメント ( $\mu$ )、自由 OH 及び水素結合 OH 伸縮振動数 ( $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ )。比較のために CT1、CT2 状態の実測の  $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ ,  $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$  も示した。計算で得られた振動数は 0.876 倍にスケールした。

	CT1 (obs.)	CT2 (obs.)	Side	Linear	Disilanyl -side	On-ring 1	On-ring 2
$\Delta E$ / kcal/mol	-----	-----	+1.05	+1.21	+8.95	0.0	+0.85
$\mu$ / D	-----	-----	16.4	18.8	18.6	14.4	13.4
$\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ / $\text{cm}^{-1}$	3720.5	3702.5	3717	3711	3735	3704	3721
$\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}$ / $\text{cm}^{-1}$	3539.3	3561.8	3629	3597	3635	3592	3615

振動数計算には構造最適化よりもメモリの使用量が増大し、計算時間もかかる。その兼ね合いから基底には 6-31G(d)を用いた。ただし水素結合をより良く記述するために水分子の H 原子のみ 6-31G(d,p)基底を用いた。振動数のスケージングは同じ計算手法での  $\text{S}_0$  状態の振動数を再現するように 0.876 とした。図 12 に CPDS- $\text{H}_2\text{O}$  クラスターの過渡赤外スペクトルと量子化学計算で求めた各異性体の赤外スペクトルを示す。各異性体の OH 伸縮振動数は表 2 に併せて示してある。 $\text{S}_0$ 、LE 状態の結果を見ると、水素結合による低波数シフトの大きさはやや過小評価されていると思われる。CT 状態についての結果を見ると、実測の低波数シフトに比べるとやはり計算で得られた振動数の低波数シフトは小さめに出ていると考えられる。その点を考慮して実測のスペクトルとの比較し、CT1 状態は linear 型、CT2 状態は on-ring 1 型と归属した。linear 型については、linear 型配置をとる  $\text{H}_2\text{O}$  との 1:1 クラスターにおける自由 OH と水素結合 OH 伸縮振動数の間に良い相関があることが見出され、ここで行った帰属が正しいことが確認された[10]。CT2 状態は linear 型を除く異性体の中から最も良く赤外スペクトルを再現するものとして on-ring 1 型構造とした。以上の結果から CPDS- $\text{H}_2\text{O}$  クラスターの ICT 反応では side 型の LE 状態から linear 型の CT1 状態へと遷移し、on-ring 型の CT2 状態へ  $\text{H}_2\text{O}$  分子が再配向していることを明らかにすることができた。このように再配向過程における溶媒分子の配向を明らかにすることは溶媒和型クラスターの利点を活かした成果である。

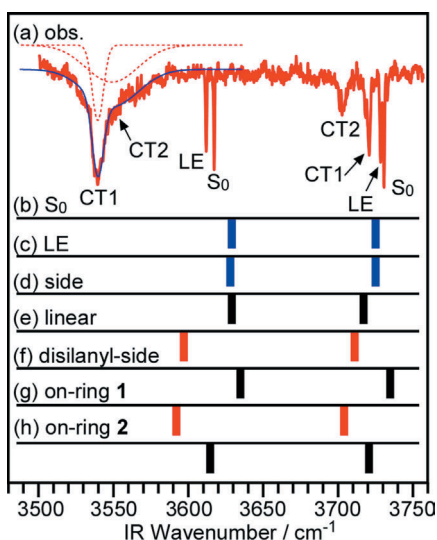


図 12 CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの OH 伸縮振動バンド. (a) 実測. (b)-(h) CASSCF 計算で得られた OH 伸縮振動数を模式的に示した. スケーリングは 0.876.

#### 4. まとめ

本研究では過渡赤外分光と量子化学計算を併用することで、CPDS 単量体及び CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターの ICT 反応について非常に詳細な知見を得ることができた。図 13 に模式的にその結果をまとめた。CPDS 単量体ではこれまで TICT 機構で提案されていたねじれ型の分子構造変化が起こっていることを明確に示すことができた。CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターでは、LE 状態から 0.6 ns の時定数で side 型構造から linear 型の CT1 状態へと遷移し、さらに 2 ns の時定数で on-ring 型の CT2 状態へ遷移する 2 段階の ICT 反応であることを見出した。2 段階めの H<sub>2</sub>O 分子の再配向過程は、双極子-双極子相互作用で極性溶媒分子が CT 状態を安定化するという液相における溶媒再配向過程をピックアップしたものと位置づけることができる。

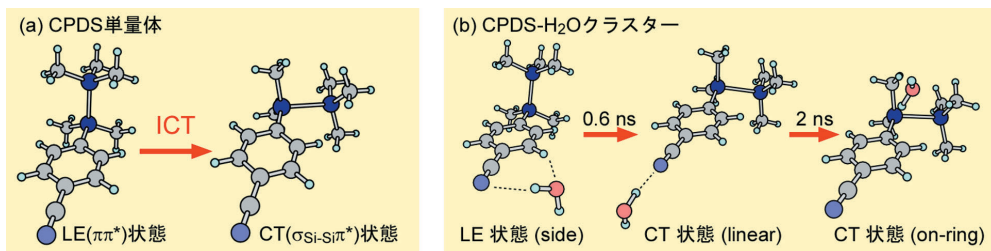


図 13 本研究で得られた結果のまとめ.

本研究は超音速ジェット中における極低温気相孤立条件下の CPDS 単量体と CPDS-H<sub>2</sub>O クラスターを対象として、過渡赤外分光法と量子化学計算を併用することで ICT 反応における CPDS 自身の構造変化及び溶媒再配向過程を捕らえることに成功した。このような知見は従来の液相中の研究では得ることが困難な詳細な情報であり、一般の ICT 反応研究に対しても重要な知見であると言える。

## 謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金(16550004)及び文部科学省特別推進研究(16002006)の一部として行われた。本研究の量子化学計算の一部は東北大学情報シナジーセンター大規模科学計算システムを利用したものであり、ここで深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] E. Lippert, *Z. Naturforsch.*, 1955, **10a**, 541; E. Lippert, W. Lüder and H. Boos, in *Advances in Molecular Spectroscopy*, ed. A. Mangini, Pergamon, New York, 1962, pp. 443.
- [2] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz and W. Rettig, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3899.
- [3] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann and Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **19**, 315.
- [4] (a) H. Sakurai, H. Sugiyama and M. Kira, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1837. (b) M. Kira, T. Miyazawa, H. Sugiyama, M. Yamaguchi and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3116. (c) M. Kira and T. Miyazawa, in *The chemistry of organic silicon compounds*, ed. Z. Rappoport, Y. Apeloig, John Wiley & Sons, Chichester, 1998, vol. 2, ch. 22.
- [5] (a) H. Shizuka, H. Obuchi, M. Ishikawa and M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 405. (b) H. Shizuka, Y. Sato, M. Ishikawa and M. Kumada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 439. (c) H. Shizuka, H.; Y. Sato, Y. Ueki, M. Ishikawa and M. Kumada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, **80**, 341. (d) H. Shizuka, H. Obuchi, M. Ishikawa and M. Kumada, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, **80**, 383. (e) H. Shizuka, K. Okazaki, M. Tanaka, M. Ishikawa, M. Sumitani and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **113**, 89. (f) H. Hiratsuka, Y. Mori, M. Ishikawa, K. Okazaki and H. Shizuka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1985, **81**, 1665. (g) M. Yamamoto, T. Kudo, M. Ishikawa, S. Tobita and H. Shizuka, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 3144.
- [6] Y. Tajima, H. Ishikawa, T. Miyazawa, M. Kira and N. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7400.
- [7] H. Ishikawa, Y. Shimanuki, M. Sugiyama, Y. Tajima, M. Kira and N. Mikami, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 6220.
- [8] H. Ishikawa, M. Sugiyama, Y. Shimanuki, Y. Tajima, W. Setaka, M. Kira and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 10781.
- [9] H. Ishikawa, M. Sugiyama, I. Baba, W. Setaka, M. Kira and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8959.
- [10] H. Ishikawa, M. Sugiyama, W. Setaka, M. Kira and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 117.
- [11] S. Tanabe, S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**, 347.
- [12] T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe and N. Mikami, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 546.
- [13] *Gaussian 03* program package, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V.

Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[14] S. Ishikawa, T. Ebata and N. Mikami, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9504.