

光電子移動とそれに伴う構造変化の諸問題

阪大基礎工 又賀昇

光電子移動とは、光励起状態における電子移動であり、分子間で行われる場合には $A^* + D \rightarrow A + D^*$ または $A + D^* \rightarrow A^* + D$ のように表わされ、 A^* 、 D^* が励起分子である。もっと広義には、分子内で、つまり一つの分子の中のあるグループから他のグループへ、あるいはある部分から他の部分への光電子移動ないし電荷移動が起こる場合も含まれる。これは、化学反応の中でも最も重要な光酸化還元反応の基本過程でもある。光電子移動に附随して、あるいはこれに続いて種々の構造変化を伴う過程が起る反応が完結する。

たとえば、分子内回転、異性化、プロトン移動、媒体の取向分極その他の構造変化である。これは光電子移動とそれにカップルした過程は、通常の光化学反応の最も根本的な重要な過程であるといえ、物理物理における類似の問題と密接な関係があり、さらに、植物や細菌の光合成、動物の視覚、好塩菌(バクテリオロドプシン)の光反応等の光生物反応の初期過程においても同様と考えられることを特に指摘したい。また、これらの基本的過程は一般に極めて高速であり、その動的様相を明らかにするためにはピコ秒分光等の方法が有効な手段となる。ここでは筆者等が調べたいくつかの例をあげて、

溶液中の有機分子の光電子移動とそれに伴う構造変化の問題を考察するが、この問題に対する基本的な考え方の一つを最初一言述べておきたい。

1. 光電子移動、溶媒和、溶媒和に依存した構造変化^{1,2)}

一般に溶液中の溶質分子の Schrödinger 方程式を $\mathcal{H}$ のように書くと、 $\mathcal{H}_0$ は溶質分子の、 $\mathcal{H}'$ は溶媒と

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (1)$$

溶媒との相互作用のハミルトニアンであり、溶質分子の電荷分布によって $\mathcal{H}'$ は相互作用 $\mathcal{H}'$ に依存し、 $\mathcal{H}'$ は逆にまた ψ によって決まるという関係にあり、溶質分子の電子構造によってまたその立体構造も一般には溶媒との相互作用によって変化するようになる。励起状態における電荷移動相互作用系の $\mathcal{H}$ をたとえば(2)のように表わすと、 $E_0 = \langle \psi_0 | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle$ は溶媒の極性に依存しないが、 $E_p = \langle \psi_p | \mathcal{H} | \psi_p \rangle$

$$\psi = C_1 \psi_p(A^+D^-) + C_2 \psi_0(A^+D) \quad (2)$$

は溶媒の極性が大きくなると顕著に値下する。 C_1 、 C_2 は E_p 、 E_0 、 $\beta = \langle \psi_p | \mathcal{H} | \psi_0 \rangle$ に依存し、 $|\beta|$ が小さいとたとえば溶媒極性の増加とともに純粋な ψ_0 に近い状態から純粋な ψ_p に近い状態へと変化するようになるが、 $|\beta|$ が大きいと変化はそれ程顕著ではないと考えられる。現実の系では、これにさらに溶媒との相互作用によって惹き起された AD 系自体の構造変化(A, D グループ相互の向きの変化や A, D 間距離の変化等)が起こる。A, D が別々の分子で、溶媒の極性が高い場合には、単に (AD) 状態の安定化ではなく、さらに、 A^- と D^+ が周囲と極性溶媒分子に別々にとりこまれた溶媒和イオンラジカルの状態、($A_2^- + D_2^+$ と書く)も生成する。これを溶媒和イオンへの解離と呼ぶ。

2. 光電子移動に対する溶媒極性の効果—分子内エキサイプレックス系の挙動^{3,4)}

1. 述べたような問題の動的様相の詳細を解明するためのモデル系として $A-(CH_2)_n-D$ 、A: アントラセンまたはピレン、D: N,N'-ジメチルアミン、 $n=0, 1, 2, 3$ (アントラセンとピレンの場合をそれぞれ A_n 、 P_n と略す、 n は $-(CH_2)_n$ の n) という化合物を合成し、A のみで吸収する光で励起した場合に起る電子移動、 $A^*-(CH_2)_n-D \rightarrow A^--(CH_2)_n-D^+$ に対する CH_2 鎖の長さ (n) や A, D の向き、溶媒の極性の影響等の詳しい研究をピコ秒レーザーパルスを用いて行った。たとえば、 A_1 、 P_1 では誘電率の小さい無極性

溶媒中でも励起はAの部分に局在しており電子移動は起らない。これは $E_e > E_p$ であり $|A|$ も小さいことによる。しかし、極性溶媒中ではアントラセンやピレンの励起一重項状態の寿命の間に溶媒との相互作用による E_p の安定化が起り、電子移動状態が出現する。この過程は、溶媒緩和によって電子構造が A^+-CH_2-D から $A-CH_2-D^+$ へ変化するものであり、や、極性の高いイソプロパノール溶液中では P_1 の場合に約 70 ps を要する。これは互構造を安定化するように周囲のイソプロパノール配置を変化させるのに要する時間と考えられる。 $n=3$ の場合には CH_2-CH_2 結合の周りの回転による A, D の運動の自由度が増し、A, D がより接近して A と D⁺ の間のクーロン相互作用による E_p の低下のため無極性溶媒ヘキサン中でも電子移動状態が出現する。しかしその接近のため数 ns を要する。これは C-C 結合の周りの分内回転のためである。極性溶媒中では A, D がそれ程接近しなくても溶媒緩和による互構造の安定化のため電子移動状態の出現が可能になり、アセトンやでは、たとえば、約 50 ps か、つてよりルーズな構造の電子移動状態が出現し、それからさらに約 900 ps か、つて D⁺ と A⁻ がより接近したコンパクトな構造のエキサイプレックスが形成される。より極性の強い溶媒であるアセトニトリル中ではさらに速くルーズな構造の電子移動状態が出現し、これは溶媒と A, D の強い相互作用のためルーズな構造のみで、コンパクトな構造への変化を示さない。このことは、極性の高い溶媒中での光電子移動が、溶媒とイオンラジカル ($A\dot{S}+D^+$) への解離を起しやすい状態を生成することも明確に示している。

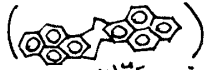
このように、モデル系による実験でエキサイプレックスの電子構造も立体構造も溶媒との相互作用によって顕著に影響され、従ってそのダイナミクスも要らなくてはならないことがわかってきた。このような系の特別の場合である $n=0$ の A₀ についても類似の現象がみられる。この場合は A, D が直接つながっているため、 CH_2 を隔てはさんだ系よりも $|A|$ が若干大きいと考えられ、光励起直後の Franck-Condon 状態でもわずかに電子移動した状態 (A^+-D^+)^{*} であると考えられるが、極性の大きい溶媒中で溶媒緩和した状態では殆ど完全に電子移動した状態になることがピコ秒レーザーによる過渡吸収測定により明らかになった。イソプロパノール溶液中における (A^+-D^+)^{*} $\rightarrow$ (A^+-D) の過程には約 80 ps を要し、これは P_1 のイソプロパノール液における電子移動状態生成の緩和時間と同程度であり、A₀ の周囲の溶媒の配置の変化に要する時間と考えられる。また極性の大きい溶媒中での溶媒緩和状態 (A^+-D) 構造であるということは、A と D が直接つながった系であるにもかかわらず $|A|$ が非常に小さいことを示しており、アントラセンの面とジメチルアニリンのベンゼン面とが直角に近く $|A| \sim 0$ であるような構造に変化している可能性がある。すなわち、電子の A, D への非局在化相互作用 ($|A| \sim 0$) による安定化よりも完全に電荷分離をしてより強く極性溶媒と相互作用した系がより安定になるということが実現しているのではないかと考えられ、これは、 $A-(CH_2)_3-D$ のルーズなエキサイプレックスの形成とも本質的に同じ問題であろう。さらに、3. で述べるビアントリルのような同一分子二重結合した系での電子移動状態の生成機構とも関連があると考えられる。

3. 二つの同一分子種を含む複合系における光電子移動

A, D が同一種の分子であるにもかかわらず、励起状態において、2. で述べたのと同様に、($A-A$)^{*} $\rightarrow$ (A^+-A^-) のように実際に一方から他方へ光電子移動が起る例として、極性溶媒中における 9,9'-ビアントリル (BA) が知られている⁵⁾。イソプロパノール中でのピコ秒分光による測定では、($A-A$)^{*} $\rightarrow$ (A^+-A^-) の過程に約 80 ps かかり³⁾、A₀ や P_1 の場合と同様に (A^+-A^-) 構造を安定化するのに要する周囲の溶媒

の配置の変化の時間と考えられる。BA 分子は立体障害のため基底状態では二つのアトロセン面は互に直角になっており、 $|\beta| \sim 0$ である。励起状態でも極性の高い溶媒中では、 A_0 のように述べたのと同じ理由によってやはり直角に近い構造と考えられるが、局所的な電子構造については溶媒知によって破れて $\oplus \ominus$ になるのは、 $|\beta| \sim 0$ であることが電荷分布を果しているものと思われ、すなわち、 $|\beta| \sim 0$ であるため、溶媒の配向の fluctuation により比較的容易に一方から他方への電子移動が起る。これは続いて配向緩和により安定化されると思われる。この電子移動の起る機構は、ポリエン等の光異性化の際に考えられる“突然に起る分極”(sudden polarization)とも関連があり、結局同じことと考えられる。すなわち、エタレンの二重結合を形成する二つの $2p\pi A O$ を ϕ_A, ϕ_B とすると、直角におかれた配置では、励起一重項状態はエネルギーの非常に接近した Ψ_+, Ψ_- で表わされ、何れも

$$\Psi_+ = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2), \quad \Psi_- = \phi_A(1)\phi_B(2) - \phi_B(1)\phi_A(2) \quad (3)$$

の perturbation, 例えどちう側から局所的な電場があることにより Ψ_+ と Ψ_- が相互作用し A^+B^+ または A^+B^- の分極を生ずると考えられる。ビアンリウの場合も全く同様で、 $\Psi_+ = \Psi(A^+A) + \Psi(A^+A^-)$ と $\Psi_- = \Psi(A^+A^-) - \Psi(A^+A)$ であり、極性溶媒との相互作用の perturbation で相互作用するため $\oplus \ominus$ 状態が生成することになる。sudden polarization は直角にねじれた構造の附近でのみ可能であり、同様ビアンリウの場合も $|\beta| \sim 0$ の附近でないと (A^+A^-) 状態の生成は困難と考えられる。実際、我々は、 $|\beta|$ のわずかな変化(増大)によって電子移動状態が消えると思われ例も見出した。すなわち、m-ピレン-7-フェニル () という化合物は極性溶媒中でのみエキシマー発光を示し、一方のピレン-7-環の局在した励起状態からの発光に対するエキシマー発光の割合は溶媒の誘電率の増加とともに増大する⁷⁾。しかし BA の場合のように電子移動状態からの発光は観測されない。これは恐らく、この階段のような形をした分子は、極性溶媒中で励起されると $p^+ \text{---} P^- \rightarrow p^+ \text{---} P^-$ のような電子移動状態が生成するのは BA の場合と同様であるが、 $p^+ \text{---} P^-$ 状態でのわずかな構造変化のため $|\beta|$ が増大し速やかにエキシマー状態に移行するのではなからと考えられる。極性の非常に強い溶媒 N-メチルホルムアミド中で、ピコ秒発光によりこの $p^+ \text{---} P^-$ 状態を検出することを試みたが、エキシマー状態の生成に約 100 ps かかるが、 $p^+ \text{---} P^-$ に相当する過渡吸収スペクトルは検出されず、その寿命は数 ps 以下と考えられる⁸⁾。つまり、 $p^+ \text{---} P^-$ 状態の存在が $|\beta|$ の大まかに極めて鋭敏であることを示唆している。すなわち、溶媒の配向が二つの分子自身のごくわずかな構造変化によって電子移動状態が生成するが、これに約 100 ps 近くかかり、 $\oplus \ominus$ 状態では二つのピレン環がごくわずかに接近し $|\beta|$ が増大して直ちにエキシマー状態に移行する。これらの数 ps 程度にわたって考えられる。この機構が完全に正しいかどうかは今後の所明が必要でなく、さらに詳しく検討を要する。

- 1) 又賀昇, “光化学序説”, 共立出版(1975); 又賀昇, 岡田正, 増原宏, 化学総説 No. 24, “ナノピコ秒の化学”, 日本化学会編, 学合出版センター(1979), p.101.

- 2) N. Mataga, M. Ottolenghi, "Molecular Association", Vol. 2, R. Foster ed., Academic Press, London (1979) p.1; N. Mataga, "Molecular Interactions", Vol. 2, H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas ed., John, Wiley, London (1981) p.509.
- 3) M. Migita, T. Okada, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, N. Nakashima, K. Yoshihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 3304 (1981)
- 4) T. Okada, M. Migita, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, J. Am. Chem. Soc., 103, 4715 (1981).
- 5) N. Nakashima, M. Murakawa, N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 854 (1976).
- 6) L. Salem, Accounts Chem. Res., 12, 87 (1979).
- 7) T. Hayashi, N. Mataga, T. Umemoto, Y. Sakata, S. Misumi, J. Phys. Chem., 81, 424 (1977).
- 8) N. Mataga, T. Okada, E. Matsuzawa, unpublished.