レーザー解説

エキサイプレックス化学の開拓と展開 Part 2.

—— 分子間, 分子内エキサイプレックス系の挙動に対する溶媒効果 ——

又 賀 昇*

(1994年5月11日 受理)

Pioneering and Developing Exciplex Chemistry. Part 2

—— Solvation-Induced Changes of Electronic and Geometrical Structures
of Inter- and Intra-Molecular Exciplex Systems ——

Noboru MATAGA*

(Received May 11, 1994)

The most important fundamental aspects of exciplex chemistry for unlinked donor-acceptor systems and also the systems linked by flexible chains or directly are discussed on the basis of femtosecond-picosecond laser photolysis studies especially with respect to the solvation-induced changes of exciplex electronic and geometrical structures.

Key Words: Exciplex chemistry, Femtosecond-picosecond laser photolysis, Solvent effects on exciplex structures

1. 分子間, 分子内エキサイプレックス系の挙動に対する溶媒効果—極性溶媒との相互作用により誘起されるエキサイプレックスの電子構造, 立体構造の変化

上記のように, 1950年代からはじめた励起溶質分子に対する極性溶媒の配向分極による蛍光スペクトルのストークス・シフトや励起水素結合体における陽子供与体-受容体間の電子移動相互作用に関する研究との関連で, 1960年代から典型的エキサイプレックス(EX)に関する研究を溶媒効果の観点からまず行った。1960年代はEX研究のいわば創世紀であったが, EX蛍光

スペクトルの極性溶媒によるシフトを測定しそれからEXの双極子モーメントを見積もる研究をピレン-N, N-ジメチルアニリン(DMA)EXを用いて世界で最初に行い, 実際にEXが大きな双極子モーメントを持ち, いわゆるCT状態の分子化合物であることをはじめて明確に示した¹⁾。続いて, ピレン-DMA EX蛍光の寿命(τ_f)と収率(ϕ_f)に対する溶媒の極性の効果を測定した結果, 極性の増大とともに, τ_f も ϕ_f も減少するが, ϕ_f の減少の程度の方がずっと大きいことが分った²⁾。Weller等も殆ど同時に類似の結果をアントラセン-DEA(N,N-ジエチルアニリン)EXについて発表した³⁾, この結果

* レーザー技術総合研究所(〒550 大阪市西区靱本町1丁目8番4号)

* Institute for Laser Technology, Utsubo-Hommachi 1-8-4, Nishiku, Osaka 550 Japan

の解釈をめぐる、筆者とWellerの間に激しい論争が起こり、最終的な結論までには長い時間を要した。以下に両者の解釈を述べ、結論に至る経過を説明する。

(1)筆者の解釈²⁾: EXの電子構造は一般に $(A^{\delta}D^{+\delta})^*$ ($\delta \leq 1$) のように表され、溶媒の極性の増大とともにその極性が増大する ($\delta \rightarrow 1$)。このためEX蛍光の遷移モーメントが減少し、発光遷移確率 k_f が小さくなるが極性溶媒との相互作用でEX状態は安定化され基底状態との間のエネルギーギャップが小さくなるため無輻射遷移確率 k_i は増大する。このため $\tau_f = (k_f + k_i)^{-1}$ は溶媒極性の増大によってあまり変化しないが、 $\phi_f = k_f(k_f + k_i)^{-1}$ は大きく減少する。さらに極性溶媒との強い相互作用によってEXの構造は若干ルーズになり(A, D間距離の増大)、このLEX(loose EX)生成のため k_f はさらに減少し、 ϕ_f も減少する。すなわち、極性溶媒との相互作用によりEXの電子構造、立体構造は変化する。

(2)Wellerの解釈³⁾: 極性溶媒中ではEXの生成と競争して無蛍光性のイオン対(いわゆるSSIP(solvent-separated IP))が生成し、溶媒極性の増大とともにこのSSIPの生成の割合が増加するためにEX蛍光収率は大きく減少するがEXの構造は溶媒極性によって変化しないため蛍光寿命は殆ど変らない。

この問題に関連して、筆者等は、 $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-phenyl-(CH}_2)_n\text{-(1-pyrenyl)}$ (P_n , $n=1, 2, 3$) 及び $p\text{-(CH}_3)_2\text{N-phenyl-(CH}_2)_n\text{-(9-anthryl)}$ (A_n , $n=1, 2, 3$) のようなA(ピレン及びアントラセングループ)とD(DMAグループ)をメチレン鎖でつないでその動きを若干制限した分子内エキサイプレックス化合物を用いて、その励起状態における挙動とそれに対する溶媒極性の効果について国際的にも最初の組織的研究を展開し、ナノ・ピコ秒レーザー分光、ついでフェムト秒レーザー分光による P_n , A_n 及び関連した系の研究を行って、以下のように上記(1)の筆者の考えを支持する結果を得た^{4,5,6,7-17)}。これらの組織的研究の初期のものは、それに続いて発展

したポリマー関係の光化学や光生物反応モデル系等を含む膨大な領域への発展の先駆であり、またこれら分子間、分子内エキサイプレックス系の基礎的研究で得られた概念は、その後の光化学反応研究の発展において重要な役割を現在も演じている。

P_n , A_n に関する蛍光スペクトル及びナノ・ピコ秒、フェムト秒レーザー分光による励起状態の吸収スペクトルとダイナミックスの測定によれば^{4,5,6,7-14)}、ヘキサン等の無極性溶媒中の P_1 , A_1 ではD, Aが接近してサンドイッチ構造をとり、強く相互作用してCT状態のエネルギーをLE状態より低くすることができないため、EX蛍光は観測されない。 P_2 , A_2 でも大体同様であるが、 P_3 , A_3 では圧倒的にEX状態からの蛍光が観測される。この場合のEX生成にはD, Aが接近して強く相互作用することによりCT状態を安定化する必要がある、ポリメチレン鎖の $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合のまわりの分子内回転によってサンドイッチ構造をとらなければならない。そのためにEX生成の時定数は数nsになる。すなわちこれらの化合物は基底状態では延びた構造をしていると考えられる。しかし、極性の大きい溶媒中では溶媒配向によるCT状態のエネルギー低下のためそのようなcompactな構造(compact EX, CEX)をとる必要がないためにCTははるかに速くなり、例えばアセトニトリル中では数ps~10ps程度の時定数でLEXが生成する。

EX状態の吸収スペクトルをピコ秒、フェムト秒分光で測定すると、無極性溶媒中ではCEXにおける二つのクロモフォア間の相互作用が強いことを反映して、スペクトルが D^+ , A^- イオンラジカルのその重ね合わせに比べて非常にブロードであり、これに対してアセトニトリルのような極性の大きな溶媒中では、フリーなイオンラジカルのスペクトルの重ね合わせに極めて近く、延びた形のLEX乃至分子内IP状態であることを明確に示している。また中間の極性の溶媒中では、LEX生成の時定数はアセトニトリル中よりも長くなり、またLEX

Table I Rise times (τ_r) and decay times (τ_d) of the intramolecular LEX state of P_n and A_n ($n=1, 2, 3$) in acetonitrile solutions measured with femtosecond-picosecond laser spectroscopy.¹⁴⁾

Compound	τ_r (ps)	τ_d (ns)
P_1	1.7	7.0
P_2	6.1	3.3
P_3	11	1.1
A_1	0.65	4.0
A_2	2.1	1.0
A_3	2.7	0.7
τ_L (acetonitrile)=0.19,		
τ_S (acetonitrile) ^(a) =0.4-0.9		

(a) Solvation time of excited solute dipole by acetonitrile obtained by measurements of dynamic Stokes shifts of fluorescence probe molecules.

の吸収スペクトルはアセトニトリル中に比べ若干ブロードになる。 P_3 の場合、いくつかの溶媒中のEX生成の時定数 τ_r は次のようになる。

Table Iに示したように、 P_n , A_n ($n=1,2,3$)のアセトニトリル中の τ_r はいずれの場合も (A_1 を除いて)溶媒配向緩和時間 τ_L より長く、また蛍光プローブのダイナミック・ストークス・シフトから実験的に求められた溶媒和時間 τ_S よりも長い (A_1 では $\tau_r \sim \tau_S$)。これは、LEX生成は溶媒の配向以外に若干の活性化エネルギーを要することを示している。

非断熱電子移動を仮定すると速度定数は近似

的に(1)のように表せる¹⁸⁾。活性化エネルギーは始状態と終状態間の自由エネルギーギャップ $-\Delta G$ が reorganization energy を相殺できる程大きくないことによるが、D, A間の電子移動を惹起す電子的相互作用 V の大きさは距離とともに減少するので n が大きくなるとこの効果によっても勿論速度はおそくなる。溶媒の極性が減少するとともに $-\Delta G$ は減少し、分子内振動による reorganization energy は溶媒の変化に依存しないので、活性化エネルギーが若干増大し、 τ_r は大きくなる。あるいはまた、 $n=3$ の場合には自由度が大きいので、 $-\Delta G$ が溶媒極性の減少である程度以上小さくなれば、 A^* と D が若干接近してはじめて EX を生成するという場合も考えられ、この場合は上記のように LEX の吸収スペクトルが若干ブロードになるであろう。

$$k_{et} = (\pi / \hbar^2 \lambda_S k_B T)^{1/2} V^2 \Sigma (e^{-S} (S^n / n!)) \exp \{ -(\Delta G + \lambda_S + n \hbar \langle \omega \rangle)^2 / 4 \lambda_S k_B T \} \quad (1)$$

V : D, A間の電子的なカップリングのマトリックスエレメント, $S = \lambda_V / \hbar \langle \omega \rangle$: 電子-分子内振動カップリング定数, λ_V : 平均の分子内振動数 $\langle \omega \rangle$ による reorganization energy, λ_S : 溶媒の reorganization energy.

Table Iのアセトニトリル中の P_n , A_n の $A^* \sim D$ 状態からの電子移動は、その $-\Delta G$ 依存性はいわゆる normal region にあり、 $-\Delta G$ はアセトニトリル中でも比較的小さいが、分子内 IP 状態 (LEX 状態) から基底状態への遷移は $-\Delta G$ が非常に大きい inverted region にあり、この Franck-Condon 因子の効果によって $\tau_d \sim 1\text{ns} - 10\text{ns}$ 程度のおそい反応になっていると考えられるが、 $n=3$ で自由度が大きい系の場合には LEX 乃至分子内 IP 状態で A^- と D^+ が若干接近する効果で τ_d が少し小さくなっている可能性もある。

以上いづれにしても、この分子内 EX 系の場合には、溶媒の極性に依存して EX の電子構造、立体構造は大きな影響を受け、 $n=3$ の化合物の場合、無極性溶媒中の CEX から溶媒極性の

増加とともに延びた構造のLEXに変わり、その電子構造もよりイオン対的になることは明白である。従って、1967年に提出された解釈に関しては(1)の筆者のが正しいと考えられる。これに関連して比較的最近、AmsterdamのVerhoeven等¹⁹⁻²¹⁾は、同じD, Aをflexibleなポリメチレン鎖、完全にrigidなスパーサー、及びその中間のかたさのスパーサーで結び、ポリメチレン及び中間のかたさのスパーサーが延びた配置ではD, A間距離がすべて等しくなるようにした一連の化合物を用いて、主として蛍光スペクトルの溶媒効果の詳細な測定を行った結果は、やはり筆者の解釈を支持するものであった。

ここで、これら分子内EXの問題に関連して、筆者等が発見した特別な場合¹⁵⁾のことをつけ加える。P_n, A_nでは、光誘起ETはDMAグループから励起された芳香族炭化水素へ起こることは決まっているが、同じアントラセングループを-CH₂-CH₂-の両端に結合した1,2-di(1-anthryl)ethaneでアセトニトリルのような高極性溶媒中では一方から他方のアントラセンへ光誘起電子移動が起こることを見出し、ピコ秒分光による詳しい研究を行った^{16,17)}。その結果、例えばヘキサン中とアセトニトリル中の反応は次のように表せる。

ヘキサン中ではメチレン鎖のまわりの分子内回転でトランスから恐らくゴーシュに変わり、二つのアントラセン環が部分的に重なったpartial overlapエキシマーを形成する。この構造変化

に約450psかかる。アセトニトリル中では、溶媒配向によって光誘起CSが起こり、looseな構造のIPが約10psの時定数で生成する。このLIPはCRで基底状態へかえるがそれと競争して一部は分子内エキシマーを形成する。これらを合わせて約430psかかる。このLIP状態では、P_n, A_nのアセトニトリル溶液での光誘起CS反応の場合と同様二つのイオン間の相互作用は小さく、LIPの吸収スペクトルはA⁺とA⁻のその重ね合わせで再現できる。この結果は、完全に同一のアントラセンの間でも極性溶媒との相互作用によってlooseな配置(延びた配置)ではA⁺...A⁻になることを示しており、溶媒和によって起こる一種の対称性の破れの現象とも考えられる。

EXの電子構造、立体構造が極性溶媒との相互作用に依存して変化するということは、極性溶媒中では電子構造、立体構造が溶媒との相互作用に依存して少しずつ違った多くの状態が可能であり、そのような種々の状態に分布したEXのアンサンブルが存在するという意味を意味する。これはメチレン鎖でD, Aを結んで自由度を制限したP_n, A_nで比較的自由度の大きいn=3の場合にはある程度そのような構造の分布をしていると考えられ、フリーなD, A系の場合にはより多くの種々の状態に分布していると思われるが、その平均の配置は同じD, Aの系では類似しているであろう。またフリーなD, A系、例えばピレン-DMA系のアセトニトリル溶液では、励起ピレンとDMAの出会いにおけるCSでは圧倒的にIP状態が生成するが、蛍光性のEXも若干生成し、IPも溶媒和やイオン間距離の異なる状態への分布があり、またEXも若干異なる構造の種々の状態に分布していると考えられる。

このような極性溶媒中の光誘起ET反応における“多状態”機構に関連して、ピレン-DMA系及びピレン-DCNB(p-dicyanobenzene)系について、種々の極性の溶媒中で、EX蛍光の寿命τ_fとピコ秒レーザー誘起光伝導の立ち上がり時間τ_rの測定が行われた。光伝導は極性溶媒

中で生成するlooseなion pair(LIP乃至SSIP)がフリーなイオンラジカルに解離するために生ずる。その結果、同じ極性溶媒中における τ_f と τ_r はいづれの場合もかなり近い値であるが、 τ_f の方が τ_r より大きい^{6,22)}。この結果は、(2)のような“2状態”モデルでは説明できない。

ここで $(A^{\cdot\delta}D^{+\delta})^*_s$ は蛍光性のEX、 $(A_s^{\cdot-}\cdots D_s^{+})$ はLIPであり、これでは、蛍光の減衰過程と光伝導の立ち上がり過程は完全に対応していることになり実験結果に反する。従って、上に述べたような分布を考える“多状態”モデルが必要になり、種々のEXとIPの間には部分的に行き来があるが、解離するLIPの分布と主に蛍光を出しているEXの分布の間には直接の行き来はないとして、(3)のようなモデルで説明される。

以上EX蛍光に対する極性溶媒の効果に関して30年近く前に提出された解釈をめぐって行われた研究の結果は筆者の考えを支持する。このことに関しては後でPart 3で述べる光電子移動のエネルギーギャップ則の問題とも重要な関わりがあり、特に、Part 3の1.で述べる極性溶媒中の蛍光消光反応におけるCSのエネルギーギャップ依存性にinverted regionが観測されないという1969年以来的の問題と密接な関係があり、またこれに関連したいくつかの有機光化学反応のメカニズムの解明とも関係がある。これに対して、Wellerの解釈は、いわば最も単純化したスキームの典型的なkineticsによるものであるが、実際には、溶媒とEXのよりミクロな密接な相互作用に基づく若干複雑な関連を考慮しなければならないことを示している。

2. 分子内エキサイプレックス系の特殊な場合としてのTICT機構の問題点

分子内EXにおいてD、A間のスパーサーなしで、直接D、Aが一重結合で結ばれた系は、D、A間の電子的相互作用は間にメチレン鎖のある場合に比べて強いと考えられ、また、D、Aの相対配置に関しても P_n 、 A_n (特に $n=3$)のような自由度はないが、間の一重結合のまわりの回転はある程度可能と考えられる。このような系の例としては、よく知られたDMABN(N,N-dimethylamino-benzonitrile)、 A_0 (A_n の $n=0$)や9,9'-bianthryl(BA)等がある。DMABNは二重蛍光スペクトルを示すことでもよく知られており、特に極性溶媒中で長波長がわに現れる蛍光帯は溶媒極性の増大とともに大きな長波長シフトを示し、その蛍光を出す励起状態は大きな双極子モーメントを持つ状態であることを示している。この二重蛍光の説明として、Grabowski等は、1970年代半ばにいわゆるTICT(twisted intramolecular charge transfer)機構を提案した²³⁾。すなわち、極性溶媒中において、DMABNの S_1 状態で、ジメチルアミノ基がベンゼン環に対して直交し、非局在化相互作用のできない状態で完全に電荷分離して大きな双極子モーメントを持ち極性溶媒との相互作用で大きく安定化し長波長の蛍光を示すと考えられるわけである。彼はこの考えを他の種々の類似の系、例えば A_0 やBAのような系にも拡張できると主張した。

この考えは、本質的に、エキサイプレックス系に対して筆者が1960年代に提案し、分子間、分子内EX系について実証された、“エキサイプレックス系の電子構造、立体構造は極性溶媒との相互作用によって変化し、溶媒極性の増大とともに、よりイオン対的でlooseな構造をとる”という説明に類似しており、この一般的な説明の特殊な場合とも考えられ、このタイプの種々の化合物が、DとAが直交した非極在化相互作用できないような極端な配置を実際にとるのかどうか筆者には非常に疑問に思われた。すなわ

ち、この場合にもEX系のように構造はある程度溶媒の極性に依りて変化し、また、ある一つの極性溶媒中でも最も安定な構造の付近に分布を持っている可能性がある。少し本題からはずれるが、1977年にポーランドでヨーロッパ分子分光学会議があり筆者も出席した。この会議でGrabowskiがDMABNの問題について講演したとき、筆者が質問するより先にLippertが、“その考えはMatagaのEX系に対する極性溶媒の効果に関する一般的な説明と同じではないか”という上に述べたのと同じような意味の質問をした。これに対してGrabowskiは、彼のモデルでは励起状態としてはもとのtwistしていないものと直角にtwistして電荷分離した構造の二つだけを考えていると言って受け入れなかった(DMABNの二重蛍光を最初に見つけたのはLippertであり、彼はGrabowskiのとは異なる説明、“より極性の大きい S_2 状態と S_1 状態のエネルギーレベルが極性溶媒との相互作用で励起状態の寿命の間に逆転する”，を以前に提出していた²⁴⁾。

現在ではGrabowski等のもとのモデルに従うと思われるものはごくわずかであることが分っており²³⁾、特に比較的大きな共役 π 電子系クロモフォアを持つものでは問題はより複雑であり、例えば、ブタノール中における A_0 のピコ秒分光による時間分割過渡吸収スペクトルの測定結果は上記のような2状態モデルでは説明できず、DMAグループからアントラセングループへのCTの程度や溶媒和の異なる種々の状態への分布があり、その分布が励起平衡状態へ向かって時間とともに変化するという“多状態”モデルによってはじめて説明できる²⁵⁾。ここでは特に、9,9'-bianthryl(BA)の場合について、最近の結果について若干詳しい説明と考察を試みる。

BAは、1.で述べた1, 2-(1-ジアントリル)エタンのように、極性溶媒中で光励起により対称的な(A-A)構造であるにもかかわらず、溶媒和相互作用により電荷分離を起こし、過渡的に($A^{\cdot-}D^{+\cdot}$)*状態になることが以前から知られ

Fig. 1 Femtosecond time resolved transient absorption spectra of BA in iso-octane solutions at room temperature.

ている²⁶⁾。BAの二つのアントラセン環の間の立体障害により、基底状態ではこれらが直交した配置が最も安定で、吸収スペクトルはアントラセンそのものに極めて近く、全体としてわずかに長波長側へシフトしている。しかし、無極性溶媒中でも蛍光スペクトルはアントラセンに比べて大きく長波長シフトし非常にブロードである。この結果は、励起状態では二つのアントラセン環が互いに垂直な配置からかなり傾いた位置が最も安定なdouble minimumポテンシャルになっているためと考えられる。基底状態からFranck-Condonの原理に従って励起状態のポテンシャルmaximumの位置(基底配置)へ励起された直後から、傾いた構造のminimumへ向かって配置の分布が緩和し、ここからの発光は、基底状態のポテンシャルカーブが急峻なた

めブロードになり、また大きく傾いた配置のため基底状態のFranck-Condon不安定エネルギーが大きく、大きな長波長シフトを示すことになる。

この垂直構造の励起Franck-Condon状態から傾いた励起平衡状態への分布の変化の過程はフェムト秒分光による時間分割吸収スペクトルの測定で直接観測できる(Fig. 1)²⁷⁾。励起直後から1psまでのスペクトルはアントラセンそのものと極めてよく似ているが、数ps後にはスペクトルは非常にブロードになり、二つのアントラセン環の間に殆ど相互作用のない垂直構造の状態から、傾いて相互作用の強くなった状態への変化と考えられ、種々の無極性溶媒中での測定結果によると、その緩和時間は5~15psであり、粘性への依存性は比較的小さい²⁷⁾。実際にどの程度傾いた配置かということに関して、吸収、蛍光帯の振動構造、band shape解析から、無極性溶媒2-メチルプタン中²⁸⁾及びわずかに極性のベンゼン中²⁹⁾で各々58°(122°)及び62°(118°)で、基底状態及び励起Franck-Condon状態の90°に比べてかなり傾いていることが示された。

以上の点から考えて、極性の大きい溶媒中でのBAの光誘起CSにおいて、上記のような構造変化がどのように関係しているのかが問題になる。すなわち、極性溶媒の配向によって起こる励起状態での電子移動は、励起直後の垂直構造の状態でおこなうのか、それとも傾いた構造へ緩和した状態で起こるのか?という点が重要である。溶媒の配向緩和が比較的小さい、粘性の高いアルコール溶媒中では傾いた構造への緩和が起こった後で溶媒配向によるCSが起こることが時間分割過渡吸収測定により明らかにされており、例えば1-ペンタノール中ではCSの時定数は170psでありこれは1-ペンタノールの τ_L と一致している³⁰⁾。一方、アセトニトリル、ブチロニトリル等のような、比較的低粘性で、極性大であり、 τ_L が短い溶媒中では、傾いた構造への緩和時間より τ_L の方が短いのでCSは構造変化と競争し得ると考えられる。事実、アセ

トニトリル溶液の時間分割過渡吸収スペクトルは、サブピコ秒パルスで励起直後に、BAの分子内CT状態によると考えられるアントラセンアニオンに似た吸収帯がアントラセン自身の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収帯によく似たLE状態の吸収帯の長波長側に観測され³¹⁾、フェムト秒時間分割蛍光測定によって示された溶媒配向($\tau_L \sim 0.2$ ps)によって起こる速いCT³²⁾と対応している。しかし、過渡吸収スペクトル測定では、それよりはおそいCT(1.8psの時定数)も観測されており³¹⁾、傾いた配置への構造変化が関与していると考えられる。このような観点から、アセトニトリル溶液中におけるBAの励起状態における構造変化に対するポテンシャルカーブとCTダイナミクスに関する最近のMD(分子動力学)計算の結果³³⁾は興味深い。すなわち、この計算によれば、傾いた配置への緩和時間は $\tau_r = 1.5\text{--}2.0$ psであり、溶媒和時間 $\tau_{\text{solv}} = 200$ fsである。この τ_r は上記のおそいCTの時定数と極めてよく一致しており、また τ_{solv} はアセトニトリルの τ_L と等しい。この結果は次のように説明されるであろう。

上にも述べたように、垂直配置及び傾いた配置の付近にはある程度分布があり、溶媒和による速いCTが起こるのは殆ど完全に垂直な構造(その場合は二つのアントラセン環の間の電子的相互作用が極端に小さい)よりもわずかに傾いた配置のものであり、完全に垂直に近いものはそれから若干傾いて電子的相互作用が少し増大することによってはじめてCTが起こるため $\tau_r \sim 1.8$ psとなる。また時間分割吸収スペクトルで観測されたおそい過程の中には、 $\tau_{\text{solv}} \sim 200$ fsで速いCTが起こったものも、さらにより安定な傾いた配置へ緩和する過程も含まれていると考えられる。

以上のように、アセトニトリル溶液におけるBAのCT状態も垂直構造ではなく、二つのアントラセン環の間の電子的(非局在化)相互作用のかなり強い傾いた配置になっていると考えられる。このことはまた、アセトニトリル溶液におけるBAの S_1 状態の吸収スペクトルは、1.で述

べた1,2-ジアントリルエタンのアセトニトリル溶液の吸収スペクトルのように、アントラセンのアニオンラジカル、カチオンラジカルの吸収スペクトルの重ね合わせでは表せず、ブロードでシフトしているという事実²⁷⁾とも対応している。従ってBAの場合にはGrabowskiが最初に提案したようなTICT機構は成立していない。スパーサーで結合していないEX系やP₃, A₃及び1,2-ジアントリルエタン等の分子内EX系では、1.で述べたように、実際に溶媒極性の増大に応じてlooseな構造になり、D, A間の電子的非極在化相互作用の非常に小さい殆ど完全なイオン対的状态が生成するが、BAのように一重結合で直接二つのかなりの大きさの共役 π -電子系クロモフォアが結ばれた系では、そのような状態はS₁でも容易に出現せず、適当な大きさの電子的非極在化相互作用を持った中間的な状態が極性の大きい溶媒中でも容易に生成すると考えられ、これは他の類似の系でもそうであろう³¹⁾。

参 考 文 献

- 1) N.Mataga, T.Okada and N.Yamamoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. 39 (1966) 2562.
- 2) N.Mataga, T.Okada and N.Yamamoto: Chem. Phys. Lett. 1 (1967) 119.
- 3) H.Knibbe, K.Röllig, F.P.Schäfer and A.Welken: J.Chem. Phys. 47 (1967) 1184.
- 4) N.Mataga and M.Ottolenghi: in *Molecular Association* (vol.2, ed. R.Foster, Academic Press, London, 1979) p.1.
- 5) N.Mataga: in *Molecular Interactions* (vol.2, eds. H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas, John-Wiley & Sons, Chichester, 1981) p.509.
- 6) (a) N.Mataga: Pure & Appl. Chem. 56 (1984) 1255; (b) N. Mataga: *ibid* 65 (1993) 1605.
- 7) N.Mataga: in *The Exciplex* (eds. M.Gordon and W.R.Ware, Academic Press, New York, 1975) p.113.
- 8) N.Mataga, T.Okada, H.Masuhara, N.Nakashima, Y.Sakata and S.Misumi: J.Luminescence 12/13 (1976) 159.
- 9) S.Masaki, T.Okada, N.Mataga, Y.Sakata and S.Misumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 49 (1976) 1277.
- 10) T.Okada, T.Saito, N.Mataga, Y.Sakata and S.Misumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 50 (1977) 331.
- 11) N.Mataga, M.Migita and T.Nishimura: J. Mol. Structure 47 (1978) 199.
- 12) T.Okada, M.Migita, N.Mataga, Y.Sakata and S.Misumi: J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4715.
- 13) M.Migita, T.Okada, N.Mataga, Y.Sakata, S.Misumi, N.Nakashima and K.Yoshihara: Bull. Chem. Soc. Jpn. 54 (1981) 3304.
- 14) N.Mataga, S.Nishikawa, T.Asahi and T.Okada: J. Phys. Chem. 94 (1990) 3577.
- 15) T.Hayashi, T.Suzuki, N.Mataga, Y.Sakata and S.Misumi: J. Phys. Chem. 81 (1977) 420.
- 16) N.Mataga, H.Yao and T.Okada: Tetrahedron 45 (1989) 4683.
- 17) H.Yao, T.Okada and N.Mataga: J. Phys. Chem. 93 (1989) 7388.
- 18) R.A.Marcus and N.Sutin: Biochem. Biophys. Acta 811 (1985) 265.
- 19) J.W.Verhoeven, T.Scherer and R.J.Willemsse: Pure & Appl. Chem. 65 (1993) 1717.
- 20) W.Schuddeboom, T.Scherer, J.M.Warman and J.M.Verhoeven: J.Phys. Chem. 97 (1993) 13092.
- 21) I.H.M.van Stokkum, T.Scherer, A.M.Brouwer and J.W.Verhoeven: J. Phys. Chem. 98 (1994) 867.
- 22) Y.Hirata, Y.Kanda and N.Mataga: J. Phys. Chem. 87 (1983) 1659.
- 23) Z.R.Grabowski: Pure & Appl. Chem. 65 (1993) 1751 とその引用文献.
- 24) (a) E.Lippert, W.Lüder, F.Moll, W.Nägele, H.Boos, H.Prigge and J.Seibold-Blankenstein: Angew. Chem. 73 (1961) 695; (b) E.Lippert, W.Lüder and F.Moll: Spectrochim. Acta 10 (1959) 858.
- 25) T.Okada, N.Mataga, W.Baumann and A.Siemiarczuk: J. Phys. Chem. 91 (1987) 4490.
- 26) (a) F.Schneider and E.Lippert: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 (1968) 1155, *ibid.* 74 (1970) 624; (b) N.Nakashima, M.Murakawa and N.Mataga: Bull. Chem. Soc. Jpn. 49 (1976) 854.
- 27) T.Okada, S.Nishikawa, K.Kanaji and N.Mataga: *Ultrafast Phenomena VII* (Springer Verlag, 1990) p.397
- 28) R.Wortmann, K.Elich, S.Lebus and W.Liptay: J. Chem. Phys. 95 (1991) 6371.
- 29) R.Wortmann, S.Lebus, E.Karsten, S. Assar, N.Detzer and W.Liptay: Chem. Phys. Lett.

- 198 (1992) 220.
- 30) N.Mataga, H.Yao, T.Okada and W.Rettig: J. Phys. Chem. 93 (1989) 3383.
- 31) N.Mataga: in *Dynamics and Mechanism of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena* (eds. N.Mataga, T.Okada and H.Masuhara, Elsevier, Amsterdam, 1992) p.3.
- 32) P.F.Barbara, T.J.Kang, W.Jarzeba and T.Fonseca: in *Perspective in Photosynthesis* (eds. J.Jortner and B.Pullman, Kluwer Academic, Dordrecht, 1990) p.273.
- 33) M.J.Smith, K.Krogh-Jespersen and R.M.Levy: Chem. Phys. 171 (1993) 97.