論文特集「不安定化学種の構造と反応」

(日本化学会誌, 1989, (8), p. 1285~1291)

© 1989 The Chemical Society of Japan

近赤外領域のレーザー光分解測定による分子内・分子間
ピレン二量体カチオンラジカルの挙動

(1989年1月23日受理)

土田 亮・辻井 敬亘・大岡 正孝・山本 雅英*

ピレン発色団の分子内化合物, 1,3-ビス(1-ピレニル)プロパンが形成する二量体カチオンラジカルについて, 近赤外領域 (800~2500 nm) におけるレーザー光分解測定を行った。この分子内で形成されるピレン二量体カチオンラジカルの過渡吸収スペクトルは, 1600 nm にピークを持つ電荷共鳴吸収帯 (CRバンド) を示した。これは, 分子間で生成したピレン二量体カチオンラジカルの CR バンドの吸収ピークから, 約 150 nm 長波長側にシフトしており, 配座の違いによる安定化が, 分子間系よりも約 1 kcal/mol 小さいことが示された。また, ピレン単量体カチオンラジカルと, 分子内二量体カチオンラジカルに対して, トリエチルアミンによるカチオンラジカル移動の測定を行い, 分子内二量体カチオンラジカルの移動速度定数が小さいことから, 二量体カチオンラジカル形成による安定化が示された。

1 緒 言

芳香族化合物 (M) のカチオンラジカル ($M^{\bullet+}$) が, もう一つの M と会合し, 二量体カチオンラジカル ($M_2^{\bullet+}$) を生成する反応は, これまでに, ESR¹⁾, 低温剛体溶媒中における γ 線照射²⁾, そしてパルス放射線分解³⁾ などを用いて, 数多く研究されて来た。溶液中においてこの反応は, つぎの平衡反応式 (1) を用いて定量的に説明されている⁴⁾。

分子内で, 2 個の芳香族発色団を C_3 のメチレン鎖で結合した二量体化合物は, 両発色団がサンドイッチ状に重なった配座をとれるため, 分子内エキシマーの研究に最初に使われて以来⁵⁾⁶⁾, 二量体カチオンラジカルの構造研究にも積極的に用いられて来た。これまでに, パルス放射線分解やレーザー光分解を用いて, カルバゾール⁷⁾, ピレン⁸⁾, ナフタレン⁹⁾ について, 分子内二量体カチオンラジカルの過渡吸収スペクトルから, その構造が検討されて

来た。

著者らは, 側鎖に芳香族発色団を有する高分子鎖中に生じたイオンラジカルが, 隣接発色団との相互作用で安定化されることを, すでに報告した^{10)~12)}。この高分子分子内相互作用は, レーザー光分解によるイオンラジカル移動法を用いて定量的に見積られたが¹¹⁾¹²⁾, さらに, 二量体カチオンラジカルが近赤外領域に示す電荷共鳴吸収帯 (charge resonance band: CR band)⁴⁾ がこの相互作用の強さの尺度となることに着目し, 近赤外領域 (800~2500 nm) でのレーザー光分解測定を行い, 吸収バンド位置と相互作用の強さとの関連をカルバゾール発色団について検討した¹³⁾。

本論文においては, ピレン発色団を 3 個のメチレン鎖で結んだ化合物, 1,3-ビス(1-ピレニル)プロパン (略号: PyC₃) について, 近赤外領域におけるレーザー光分解測定を行った結果を報告する。ピレン発色団についてはすでにその光物理過程が, 特にエキシマーの形成¹⁴⁾ や二量体カチオンラジカル生成⁹⁾ が, 詳しく調べられている。これらの結果を検討し, 分子内・分子間において

京都大学工学部高分子化学教室, 606 京都市左京区吉田本町

- 1) I. C. Lewis, L. S. Singer, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2712 (1965).
- 2) B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2576, 2582, 2588 (1969).
- 3) A. Kira, S. Arai, M. Imamura, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4890 (1971).
- 4) 日本化学会編, 今村 昌, 吉良 爽, 荒井重義, “化学総脱読, No. 24 ナノ, ピコ秒の化学”, 学会出版センター (1979) p. 200.
- 5) F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3163 (1965).
- 6) F. C. De Schryver, P. Collart, J. Vandendriessche, R. Goedeweeck, A. Swinnen, M. Var der Auweraer, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 159 (1987).

- 7) H. Masuhara, N. Tamai, N. Mataga, F. C. De Schryver, J. Vandendriessche, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7256 (1983).
- 8) H. Masuhara, *J. Mol. Structure*, **126**, 145 (1985).
- 9) S. Irie, M. Irie, *Macromolecules*, **19**, 2182 (1982).
- 10) A. Tsuchida, N. Masuda, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *ibid.*, **19**, 1299 (1986).
- 11) Y. Tsujii, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *ibid.*, **21**, 665 (1988).
- 12) Y. Tsujii, A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, Y. Wada, *Polym. J.*, **20**, 837 (1988).
- 13) M. Yamamoto, Y. Tsujii, A. Tsuchida, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 559 (1989).
- 14) Th. Förster, K. Kasper, *Z. Phys. Chem., N. F.*, **1**, 275 (1954).

形成されるピレン二量体カチオンラジカルの構造について考察を行った。

2 実験

2.1 試薬

本研究で用いた発色団の構造式を図1に示す。ピレン (Py, 東京化成) は、エタノールで2回再結晶後、ベンゼンを溶媒としたシリカゲルのフラッシュカラムで精製して、白色結晶を得た。1,3-ビス(1-ピレンyl)プロパン (PyC₃, 同仁化学) は、液体クロマトグラフ装置で精製したのち用いた。ポリ(1-ビニルピレン) (PVPy, 重合度約 200) は、1-ピレンカルバルデヒド (Aldrich) より Wittig 反応で合成した1-ビニルピレンを、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合後、再沈殿をくり返して精製した。電子受容体として用いた1,2-ジシアノベンゼン (DCNB, 東京化成) は、エタノールから3回再結晶した。カチオンラジカル移動反応で用いたトリエチルアミン (TEA, 東京化成) は、使用直前に2回減圧蒸留した。溶媒として用いたアセトニトリル (MeCN, 和光純薬) と、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF, 和光純薬) は、乾燥後蒸留により精製した。

2.2 レーザー光分解装置

本測定で使用したレーザー光分解装置を図2に示す。励起光源は、Lambda Physik 社製エキシマーレーザー (EMG 101 MSC) であり、308 と 351 nm の光パルスの半幅幅は、約 17 ns である。近赤外領域の光検出器は、液体窒素で冷却された InAs 光起電力型ホトダイオード (浜松ホトニクス, P 838) を用い、電圧変換増幅器 (自作) と差動増幅器 (岩通, V-811) とで信号増幅の後、ストレージオシロスコープ (岩通, TS-8123) に取り込んだ。検出器の公称立上りは約 1 μs であるが、約 500 ns でパルス立上りに追従した。紫外・可視領域の光検出器としては、光電子増倍管 (浜松ホトニクス, R 928) を第5ダイノードまで用い、この時の応答時間は約 5 ns であった。これ以外の装置概要は、既報のとおりである¹⁵⁾。

2.3 吸収・発光スペクトルおよび発光寿命測定

吸収と発光スペクトルは、それぞれ UV-200 S 分光光度計 (島

Fig. 1 Structural formulae used in this study

Py: pyrene, PyC₃: 1,3-bis(1-pyrenyl)propane, PVPy: poly(1-vinylpyrene), DCNB: 1,2-dicyanobenzene, TEA: triethylamine

LASER PHOTOLYSIS

Fig. 2 Schematic diagram of near-IR laser photolysis apparatus

津), 850 型蛍光分光光度計 (日立) を用いて測定した。発光寿命の測定には、PRA 社製ナノ秒単光子計数装置 (510 B) を用いた。

2.4 測定試料

分光測定に用いたすべての試料は、石英セル中で凍結・減圧・融解をくり返して脱気封管したものである。測定は、MeCN を溶媒として 298 K で行ったが、PVPy については、溶解度の関係から DMF を溶媒とした。試料は、不均一励起を避けるため、その吸光度は励起波長において 1 以下とした。また、多光子励起の影響を除くため、励起レーザー光はフィルターで減光した。レーザー光分解の測定前後で、試料の吸収・発光スペクトルの変化は認められなかった。

3 結果と考察

3.1 ビレン二量体カチオンラジカルの過渡吸収スペクトル

3.1.1 Py-DCNB 系のレーザー光分解: Py は、そのエキシマー形成が最初に見つかった化合物として有名であるが¹⁴⁾、MeCN 中 1×10^{-5} M の希薄濃度においては、ほとんどエキシマー発光を示さない。この状態の Py モノマー発光を、単光子計数法で測定したところ、305 ns の寿命を得た。ここに 1×10^{-2} M の DCNB を添加すると、電子移動消光により、発光寿命は 6.3 ns となった。Stern-Volmer 式により、消光速度定数は $1.6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と求まり、これは発光強度比から求めた値 $1.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とほぼ一致する。

MeCN のような、極性の高い溶媒中で Py を DCNB で消光すると、それぞれのイオンラジカル、Py^{•+} と DCNB^{•-} とが生成する¹⁶⁾。これらは再結合により失活するが、レーザー光分解などの測定手段によって、その過渡吸収スペクトルを得ることができる。図3に黒丸で、Py のレーザー光分解により得た中間体吸収スペクトルを示す。445 nm の吸収バンドは Py^{•+}、415 nm の吸収バンドは三重項 ³Py* と帰属される¹⁷⁾。DCNB^{•-} は 373 nm に吸収

15) A. Tsuchida, M. Yamamoto, Y. Nishijima, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5062(1984).

16) 日本化学会編, 又賀 昇, 岡田 正, 増原 宏, “化学総説, No. 24, ナノ, ピコ秒の化学”, 学会出版センター (1979) p. 101.

Fig. 3 Transient absorption spectra of Py with DCNB obtained at 500 ns after excitation in acetonitrile at 298 K

Filled circles : $[Py]=8.1 \times 10^{-5} M$, $[DCNB]=5.0 \times 10^{-2} M$, 308 nm excitation

Open circles : $[Py]=1.3 \times 10^{-3} M$, $[DCNB]=5.0 \times 10^{-2} M$, 351 nm excitation

Fig. 4 Transient absorption spectrum of PyC_8 with DCNB obtained at 500 ns after excitation in acetonitrile at 298 K

$[PyC_8]=5.7 \times 10^{-5} M$, $[DCNB]=5.0 \times 10^{-2} M$, 308 nm excitation

バンドを持つが、可視領域での吸収はほとんどないので、図3のスペクトルには寄与していない。

Py の濃度を、 $1.3 \times 10^{-3} M$ に高めた条件での、レーザー光分解による過渡吸収を、図3の白丸で示す。エキシマーレーザーは、使うガスの種類により波長を変えられるので、均一励起の条件を保ちながら、発色団の濃度を変えることができる。図から、520 と 1450 nm とに、新しい吸収バンドが認められる。これらはいずれも、ピレン二量体カチオンラジカル ($Py_2^{+\bullet}$) の吸収バンドと帰属されている¹⁸⁾。このうち、後者の 1450 nm のバンドが電荷共鳴吸収帯 (CR band) である。 $Py^{+\bullet}$ と $Py_2^{+\bullet}$ とは溶液中で平衡状態にあり、その平衡定数は吉良らにより、ベンゾニトリル溶媒、293 K において $2.7 \times 10^2 M^{-1}$ と求められている⁹⁾。図3で

は、Py 濃度を高めることにより、分子間 $Py_2^{+\bullet}$ が生成したことが確認された。

3.1.2 PyC_8 -DCNB 系のレーザー光分解： PyC_8 は、MeCN 溶液中 298 K において、約 498 nm にピークを持つ分子内エキシマー発光を示す。 $1 \times 10^{-5} M$ 程度の PyC_8 の濃度では、分子間相互作用は考える必要がなく、全発光量のうち 98% はエキシマー発光である。このエキシマー発光と残りの 2% のモノマー発光とについて、単光子計数測定を行い、エキシマーの立ち上がりとして 4.8 ns、減衰として 69 ns を得た¹⁹⁾。 PyC_8 を、DCNB で電子移動消光した系での、レーザー光分解測定による過渡中間体吸収スペクトルを、図4に示す。ここで認められる吸収バンドのうち、415 nm のものは $^3Py^*$ と帰属される。395, 520, そして 1600 nm のバンドは、 PyC_8 における分子内二量体カチオンラジ

17) K. H. Grellmann, A. R. Watkins, A. Weller, *J. Phys. Chem.*, **76**, 469(1972).

18) A. Kira, M. Imamura, *ibid.*, **83**, 2267(1979).

19) J. B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley (1970) p. 301.

カル Py_2^{++} と帰属される。このスペクトルでは、単量体カチオンラジカル Py^{++} の吸収は、445 nm でピークとして認められるほどには現われておらず、平衡は Py_2^{++} 側に片寄っていることがわかる。この理由として、Py 発色団をメチレン鎖で結合したため、発色団の局所濃度が高められたのと、 C_8 のメチレン鎖が発色団のサンドイッチ構造をとりやすくしたことが、平衡を二量体側に傾けたものと考えられる。1600 nm のバンドは、二量体カチオンラジカルの CR バンドであるが、図3に示した分子間系の場合より約 150 nm 長波長側へシフトしている。可視の 520 nm のピークの吸光度 ($A_{520}=0.29$) と、近赤外の 1600 nm のピークの吸光度 ($A_{1600}=0.18$) との比 (A_{1600}/A_{520}) は 0.62 となる。同様な比の値を図3の分子間系について求めると、 $A_{520}=0.35$ と $A_{1450}=0.14$ とから $A_{1450}/A_{520}=0.40$ となる。520 nm における単量体カチオンラジカルの吸収は無視できるので、これらの比はすなわち分子吸光係数 (ϵ) の比となる。図4に示した分子内二量体カチオンラジカルの CR バンドが、図3の分子間系とくらべて長波長側へシフトしている以外に、CR 帯の分子吸光係数が、520 nm の可視のバンドに対して、より増加していることを示している。

3.1.3 二量体カチオンラジカルの構造：低温剛体溶媒で、高濃度 ($>10^{-2}$ M) のクロモホアに γ 線を照射してそのカチオンラジカルをつくり、つぎにこの剛体溶媒を少し昇温することによりマトリックスをゆるめ、二量体カチオンラジカルをつくることのできる。この場合には、マトリックスをゆるめる度合いにより、さまざまな非平衡配置の二量体カチオンラジカルをつくれることが報告されている¹⁸⁾²⁰⁾。また、このような、発色団の高濃度下においては、生成した二量体カチオンラジカルが中性の発色団と、またはもう一つの二量体カチオンラジカルとさらに会合して、三量体カチオンラジカル (M_3^{++})、または四量体カチオンラジカル (M_4^{++}) をつくることも観測されている¹⁸⁾。これに対し溶液中では、分子が自由に運動できるため、生成する二量体カチオンラジカルは、熱的に安定化されるものにきざられてくる。低温剛体溶媒中に生成する二量体カチオンラジカルの CR バンドのピーク位置は、用いる剛体溶媒の種類により若干シフトする。3-メチルペンタンと *s*-ブチルクロリドとの混合マトリックスを用いたときに見られる安定配座をとったビレン二量体カチオンラジカルの CR バンドのピーク位置は、図3のそれとほぼ一致する。ゆえに、溶液中の分子間ビレン二量体カチオンラジカルの配座と、低温剛体溶媒をゆるめてつくった安定状態の配座とは、ほぼ同じと考えてよいであろう。

溶液中における、分子内系の二量体カチオンラジカルの配座は、そのメチレン鎖のため、 PyC_8 についてはほぼ2種類にきざられる。この2種の配座を図5に示す²¹⁾。1-置換ビレンは、その置換位置がビレン環の非対称位置にあるため、ビレン環の回転により2種の異なる重なりを与える。図5の左に示した配座は、二つのビレン環が完全に重なったもので、eclipsed (*E*) 形と呼ばれる。右側のものは、ビレン環のうちの、一個のベンゼン環のみが重なった配座で、staggered (*S*) 形と呼ばれる。ナフタレンの場合には、この2種類の二量体カチオンラジカルは異なる位置に吸収ピークを持ち、レーザー光分解測定により区別することができる²¹⁾。しかし、 PyC_8 のスペクトル (図4) からは、*E* と

Fig. 5 Two possible conformations of eclipsed (*E*) and staggered (*S*) forms of PyC_8 dimer cation radical

S, 2種類の二量体カチオンラジカルを区別できるような新しい吸収バンドは見あたらない。このスペクトルにおいて、*E* と *S* との量的な関係を考えるには、 PyC_8 の励起から電子移動消光という、二量体カチオンラジカルの生成過程を考える必要がある。溶液中で光励起された PyC_8 は、単光子計数法による発光測定からわかるとおり、4.8 ns の立ち上がりでエキシマーを生成する。このエキシマー状態 ($^1\text{Py}_2^*$) は、DCNB により電子移動消光を受けるが、こうしてできた二量体カチオンラジカルは、*E* 形の配座をとると考えられる。一方、DCNB による電子移動消光は、まだエキシマー状態をとる前の単量体励起状態の $^1\text{Py}^*$ についても行われる。この速度定数は、前に述べたとおり約 $1.5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、図4の測定で用いた DCNB の濃度は $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ であるので、その消光は 1.3 ns を寿命とする。ゆえに、本実験系での消光はエキシマーに対してではなく、主に単量体励起状態に対して起こると考えられる。光励起される以前の PyC_8 は、二つのビレン環が離れた配座をとっているが、これが光励起され、電子移動消光を受け、二量体カチオンラジカル生成へと配座を変化させてゆくときに、ビレン環の向きにより、*E* または *S* どちらの配座でもとることができる。1,3-ビス(2-ナフチル)プロパンの場合には、*E*, *S* の両二量体カチオンラジカルが生成することをすでに報告した²¹⁾。ビレン発色団の場合でも同様と考えられるが、これについてはさらに、以下の CR バンドのピーク位置に関する考察で議論する。

3.1.4 二量体カチオンラジカルの CR バンドのピーク位置：二量体カチオンラジカルの CR バンドとは、図6に示すとおり

Fig. 6 Schematic representation of energy levels of dimer cation radical

20) S. Irie, H. Horii, M. Irie, *Macromolecules*, **13**, 1355 (1980).

21) A. Tsuchida, Y. Tsujii, S. Ito, M. Yamamoto, Y. Wada, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1244 (1989).

に、カチオンラジカルが同一種の中性分子と電荷共鳴を起こしたために二つに分裂した状態間遷移に基づくものであり、おおよそ二量体カチオンラジカルの安定化エネルギー (ΔE) の2倍がその遷移に対応している²²⁾。吉良らは、各種の多環芳香族について CR バンドのピーク位置を測定して、環同士の電子反発のため、環の大きい芳香環が示す CR バンドほど、吸収が長波長にシフトすることを示した¹⁸⁾。

Py の二量体カチオンラジカルの CR バンドのピーク位置について、分子間系 (図3) と分子内系 (図4) とを比較した場合、分子内系のピーク位置の方が約 150 nm 長波長側へシフトしている。仮に、吸収のピーク位置でその遷移のエネルギーを代表したとすると、1450 nm は 19.7 kcal/mol, 1600 nm は 17.9 kcal/mol となる。図6に示すとおり、安定化エネルギーはその半分となるので、 $-\Delta E$ は分子間系に対して 9.9 kcal/mol, 分子内系に対して 9.0 kcal/mol と求まる。すなわち、PyC₈^{•+}で見られる分子内二量体カチオンラジカルよりも、Py 分子間で形成される二量体カチオンラジカルの方が 0.9 kcal/mol 安定化されていることになる。

古くには Brocklehurst らの指摘²⁾、さらには最近の研究²¹⁾により、ナフタレンの分子間二量体カチオンラジカルの最安定配座は、E型でないことが報告されている。多環芳香族の二量体カチオンラジカルで、すべての環を完全に重ね合わせると環の電子反発が増大してしまうので、環を回して重ね合わせの方が安定状態になるということである。このことにより、図4において 1600 nm に吸収ピークを持つ配座は、図5の左側のE形であることが考えられる。図3の、分子間での 1450 nm の吸収ピークは、二つのピレン環がもう少しずれたような配置か、または一方のピレン環がいくらか回転したような重なり配座に帰属できる可能性がある。このことから、分子間系の二量体カチオンラジカルは、分子内系のそれよりも約 1 kcal/mol 安定化されたのであろう。分子内系で、S形の二量体カチオンラジカルが生成しているか、否かについては、現段階では積極的な存在の証拠は見つかっていない。S形が CR バンドを持つであろう位置は 1450 nm より短波長になると予測されるが、図4にそのようなピークは見あたらない。分子吸光係数が小さくなり 1600 nm のバンドの裾に重なっているのか、あるいはベンゼン環1個の重なりでは安定化が不十分で、S形配座自体があまり生成していないのかもしれない。

3.2 Py^{•+}, PyC₈^{•+} に対するカチオンラジカル移動法による測定

レーザー光分解等の中間体測定において、イオンラジカル移動法は、イオンラジカルと隣接発色団との相互作用の大きさを見積ることができる有力な測定法である^{8)10)~12)15)}。鷲尾らは、カルバゾール発色団に対してパルス放射線分解によるイオンラジカル移動の実験を行い、ポリビニルカルバゾールでカチオンラジカルの安定化が起こることを示した²³⁾。著者らはこれまでに、主に高分子鎖内に生じたカチオンラジカル、またはアニオンラジカルに対する隣接基相互作用の大きさを評価するために、移動法を用いて来た。この方法は、溶液中に生成するカチオンラジカル D₁^{•+} (ま

Fig. 7 Oscillograms of transient absorptions of cation radical transfer systems

Decay (1): Py^{•+} at 445 nm, decay (2): Py^{•+}+TEA (2.0×10⁻³ M) at 445 nm, decay (3): PyC₈^{•+} at 1600 nm, decay (4): PyC₈^{•+}+TEA (2.0×10⁻³ M) at 1600 nm

Measurements were made by 308 nm laser pulse excitation in acetonitrile at 298 K

たはアニオンラジカル A₁^{•-} の電荷を、さらに強い電子供与体 D₂ (または電子受容体 A₂) に移動させるときの移動速度定数を求めることにより、安定化エネルギーを見積る方法である¹¹⁾。

本測定では、D₁ は Py^{•+} または PyC₈^{•+} であり、D₂ としては TEA を用いた。TEA は、308 nm のレーザー励起波長においても吸収を持たないし、生成する TEA^{•+} の吸収も可視領域では無視できる。カチオンラジカル移動による過渡吸収のオシログラムを図7に示す。図7の(1)の吸収減衰は、Py (8.1×10⁻⁵ M) - DCNB (5.0×10⁻² M) 系で測定した Py^{•+} (445 nm) の減衰であり、(2)式で表される電荷再結合反応に対応する。

445 nm での Py^{•+} の分子吸光係数、 $\epsilon = 11.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を用いると¹⁵⁾、この再結合反応速度定数は $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ と求められ、MeCN 溶媒中ではほぼ拡散律速反応の値である。この系に TEA (2.0×10⁻³ M) を添加すると、図7の(2)に示したように、Py^{•+} の急激な減衰が見られる。これは、Py^{•+} のホールが TEA に移動するためであり、(3)式の反応を直接見ていることになる。

減衰の解析により、移動反応速度定数として $6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を得た。

図7の(3)は、PyC₈ (5.7×10⁻⁵ M) - DCNB (5.0×10⁻² M) 系において、赤外検出器を用いて測定した 1600 nm における PyC₈ の二量体カチオンラジカルの CR 吸収バンドである。吸収の立ち上りは、赤外検出器の応答時間が約 500 ns のためである。ここでの減衰は、(4)式の電荷再結合反応に対応してい

22) 伊藤道也, “化学反応の電子論”, 長倉三郎 編, 共立出版 (1986) p. 237.

23) M. Washio, S. Tagawa, Y. Tabata, *Polym. J.*, 13, 935(1981).

る。

この再結合反応速度定数が, Py^{++} について先に求めた値, $1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ に等しいと仮定すると, この 1600 nm の吸収ピークでの ϵ として, 約 $3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を得る。この系に, TEA ($2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) を添加すると, 図 7 の (4) のように減衰が速くなる。これは, 上記の再結合反応のほか, PyC_8^{++} のホールがカチオンラジカル移動で TEA に移る (5) 式の反応が, 競争反応として追加されたためであるが, その減衰は Py^{++} について見られたような急激なものではない。

反応速度式から導かれる微分方程式を, コンピューターによりシミュレーションすることで, PyC_8^{++} から TEA へのカチオンラジカル移動反応速度定数として $2.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ を得た。 Py^{++} の場合とくらべ約 1/24 に減少しているが, これは, 二量体カチオンラジカル生成による安定化に対応するものであり, その様子を図 8 に示す。 Py^{++} から TEA へのカチオンラジカル移動における反応の自由エネルギー変化 ($-\Delta G$) は, 発色団の酸化電位から見積ることができる。ポーログラフ測定による Py の酸化電位は 1.06 V, TEA のそれは 0.85 V なので, この差の 0.21 V (4.8 kcal/mol) が, Py^{++} から TEA への移動における発熱量である。この値が PyC_8^{++} では小さくなり, 分子間 Py_2^{++} ではそれよりもさらに約 1 kcal/mol 減少することになる。

3.3 ポリ(1-ビニルピレン)カチオンラジカルの吸収スペクトル

PVPy においては, ポリマー主鎖にペンダント状に Py 発色団が連なっているため, 二量体, 三量体などのカチオンラジカルの生成が期待される。そこで, DMF 溶媒において, PVPy-DCNB 系でのレーザー光分解測定を行った。この結果得られた過渡中間体吸収スペクトルを, 図 9 の (1) に示す。この系での測定は, 増原らにより既報である²⁴⁾。PVPy における過渡中間体吸収は, Py (図 3) または PyC_8 (図 4) の場合とくらべ, かなり異なったものとなっている。445 nm の Py^{++} のバンドも, 520 nm の Py_2^{++} のバンドも, 400~500 nm にわたる幅広い吸収として観測される。また全体の吸光度が, 同じレーザー励起強度を用いても, 単量体または二量体系とくらべてかなり減少している。これは, S_1 励起状態の分子内消滅による失活が大きく寄与したためであろう。DCNB を添加しない PVPy のみでの過渡中間体吸収を, 図 9 の (2) に示す。この場合には, Py 三重項 ($^3\text{Py}^*$) と帰属される吸収バンドが主となった。

これらの系において, 近赤外領域でのレーザー光分解による過渡吸収スペクトル測定を行ったが, 1000~2500 nm の波長領域で, 検出器の検出限界である吸光度 0.01 以上の過渡吸収は得られなかった。この理由として, 高分子内では発色団の局所濃度が高いため, 三量体, さらに四量体カチオンラジカルのような中間体が生成するが, これらが示す CR バンドはもっと長波長に位置することが考えられる。

Fig. 8 Schematic representation of energy levels of the cation radical transfer reaction systems

Fig. 9 Transient absorption spectra of PVPy obtained in *N,N*-dimethylformamide at 298 K

- (1): $[\text{PVPy}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ base M}$, $[\text{DCNB}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$, 308 nm excitation, 500 ns after excitation
 (2): $[\text{PVPy}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ base M}$, 308 nm excitation, 1500 ns after excitation

4 結 論

分子内二量体化合物において形成される二量体カチオンラジカルは, そのとりうる配座がかぎられているため, 二量体カチオンラジカルの構造研究に重要である。特に, 近赤外領域に存在する CR バンドの測定は, 形成する二量体の安定化エネルギーを評価するのに有用である。本研究では, Py 発色団の分子内化合物, PyC_8 において形成される二量体カチオンラジカルに対して, 近赤外領域でのレーザー光分解測定を初めて行い, その CR バンド吸収が 1600 nm にピークを持つことを示した。他方, Py の分子間で形成される二量体カチオンラジカルの CR バンドは 1450 nm にピークを持つことから, PyC_8 の二量体カチオンラジカルの方が約 1 kcal/mol 不安定であることがわかった。これは, PyC_8 において二つの Py 環を完全に重ね合わせたときの電子反

24) J. A. Tanaka, H. Masuhara, N. Mataga, *Polym. J.*, **18**, 181(1986).

発によるためであり、分子間で形成される二量体カチオンラジカルは、よりルーズな配座をとっていることがうかがえる。さらに、 $\text{PyC}_3^{+\cdot}$ に対するカチオンラジカル移動法の測定により、二量体カチオンラジカル形成によるイオンラジカルの安定化が確認さ

れた。

CR 吸収バンドについて御助言をいただいた理化学研究所、吉良 爽先生に感謝します。

Special Articles on Structure and Reaction of Unstable Species

The Behavior of the Intra- and Intermolecular Pyrene Dimer Cation Radical as Studied by Nanosecond Laser Photolysis in Near-IR Region

Akira TSUCHIDA, Yoshinobu TSUJII, Masataka OHOKA
and Masahide YAMAMOTO*

*Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University;
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

Near-infrared transient absorption spectra of the charge-resonance (CR) bands of pyrene (Py) dimer cation radicals have been measured by nanosecond laser photolysis using InAs photodiode as an IR detector (Fig. 2). The CR band of intermolecular Py dimer cation radical has a peak at 1450 nm in acetonitrile at 298 K (Fig. 3), whereas that of intramolecular dimer cation of 1,3-bis(1-pyrenyl)propane (PyC_3) has a peak at 1600 nm (Fig. 4). The conformations of the PyC_3 cation radical are restricted to two forms: one is a fully overlapped "eclipsed" form and the other is partially overlapped "staggered" one (Fig. 5). On the other hand, the intermolecular Py dimer cation radical may exist as the most stable arrangement of the two Py chromophores. Assuming that $-\Delta H$ of the dimer cation radical formation is half of the energy of the CR band peak position, the $-\Delta H$ values of inter- and intramolecular dimer cation radicals are determined 9.9 and 9.0 kcal/mol, respectively: the dimer cation radical formed by two intermolecular Py chromophores is more stable (0.9 kcal/mol) than that of intramolecular one formed in PyC_3 . This suggests that the conformation of intermolecular Py dimer cation radical should not be the eclipsed one, but may be the somewhat distorted one. The stability of intramolecular PyC_3 dimer cation radical has been demonstrated by the cation radical transfer experiments (Figs 7, 8). The hole of Py cation radical is transferred to triethylamine, which is a stronger donor, by the rate constant of $6.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, whereas the transfer rate from PyC_3 cation radical to triethylamine is $2.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The decrease of the rate constants is due to the stabilization of the dimer cation radical.