

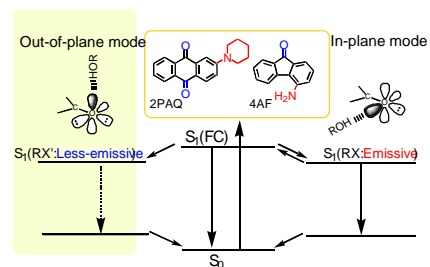
ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-4. 励起状態の初期過程
小項目	1-4-2. 励起状態における水素結合

概要（200字以内）

分子の電子励起状態における重要な初期過程として分子内、または分子間水素結合形成がある。分子の光励起により基底状態とは大きく電子密度分布が変化し、特に分子内の特定の原子の電子密度が高くなる場合には、基底状態と比較して分子間水素結合が増強され重要な無輻射失活過程となることが多い。最近では分子内電荷移動状態 (Intra-molecular Charge Transfer State) で負電荷がカルボニル酸素原子に集中する場合、平面内 (In-plane) と平面外 (Out-of-plane) 相互作用の2種類が存在することなど分子レベルでの異方的相互作用が明らかにされている。

Out-of-plane mode and In-plane mode Hydrogen Bonding Interaction with ROH



現状と最前線

分子の電子励起状態における重要な初期過程として分子内、または分子間水素結合形成過程がある。可視光や紫外光を吸収する芳香族分子は光励起された電子励起状態では基底状態とは大きく電子密度分布が変化することが多い。特に分子内電荷移動状態 (Intra-molecular Charge Transfer State ; ICT) が最低励起状態となる場合には励起状態で分子内の特定の原子の電子密度が高くなることが多く、基底状態と比較して分子間水素結合が増強される結果、分子間水素結合相互作用が重要な初期過程としての無輻射失活過程となることが多い。電子励起状態における分子間相互作用としては大きく次の2種類に分類することができる。

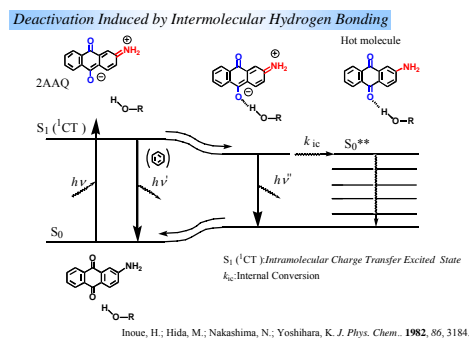
- 1) $(Ar)^* + (XAr) \rightarrow (Ar \cdots XAr)^*$
- 2) $(Ar)^* + XR \rightarrow (Ar \cdots XR)^*$

ここで、 $(Ar)^*$ は電子励起状態の芳香族分子、 XAr は水素結合性置換基 X を有する芳香族分子、 XR は脂肪族アミンやアルコール類を意味する。

1) の場合、芳香族分子同士での励起状態における水素結合相互作用では、分子間電子移動相互作用と重複して進行することが多く、極端な場合は電子とプロトンとが共に移動する水素移動反応が進行することもある。

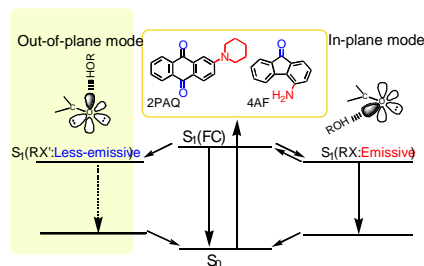
2) の場合の具体例として最低励起状態が ICT となる典型的な分子、アミノアントラキノン

類やアミノフルオレン類の場合についての最新の知見を以下に述べる。2-ピペリジノアントラキノン(2PA)は典型的なICT励起状態を有している。ICT励起状態では、主にピペリジノ基の窒素から分子内のカルボニル基中でも分子内電荷移動状態(Intra-molecular Charge Transfer State)で負電荷がカルボニル酸素原子に集中するので、例えばエタノールのような脂肪族アルコール分子は2PAのICT励起状態ではカルボニル酸素に、いわば飛びつくように強く相互作用し増強された分子間水素結合を通じて非常に効率よく無輻射失活を誘起する。2PAの蛍光はエタノールによって消光されるがその際、アルコール水酸基を-OHから-ODに変えると蛍光消光効果が減ずる重水素同位体効果が観測され、アルコール水酸基との分子間水素結合を介した無輻射失活過程であることが明確になっている。



フェムト秒レーザーを用いた詳細な動的観測と解析から平面内(In-plane)と平面外(Out-of-plane)相互作用の2種類が存在することなど分子レベルでの異方的相互作用が明らかにされている。さらには、アルコール型水酸基を有するヒドロペルオキシドROOHの場合には、分子間水素結合による2PAの無輻射失活に共役して、ヒドロペルオキシド

Out-of-plane mode and In-plane mode Hydrogen Bonding Interaction with ROH



が効率よく分解することも観測されている。

無輻射失活—高振動エネルギーが超分子系内で伝達—反応誘起という化学反応エネルギー共役モデルとしての展開が期待される。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 励起状態における分子間水素結合の異方性の詳細を解明する。
 - ・ これまでに見出されている分子以外についての事例をできるだけ多く発見する。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 芳香族分子—アルコール超分子系における異方的振動エネルギー伝達を解明する。
 - ・ ケミカルソリトンモデルとしての化学反応エネルギー共役系の構築を実現する。

キーワード

無輻射失活、水素結合、緩和、異方性、溶媒再配向

(執筆者：井上晴夫)