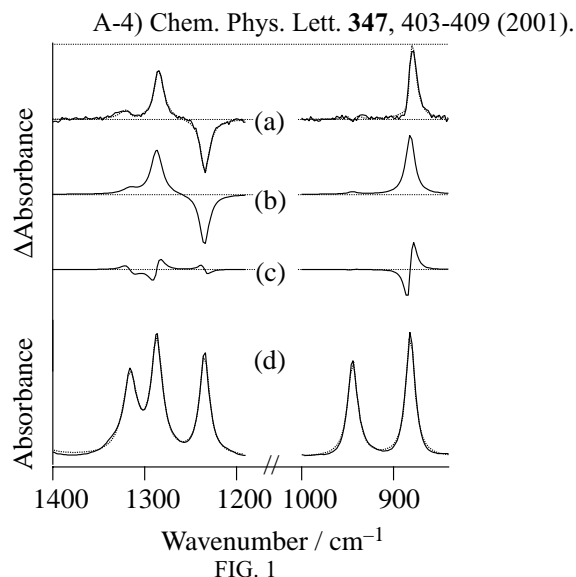


# STRUCTURAL CHEMISTRY

## Annual Research Review

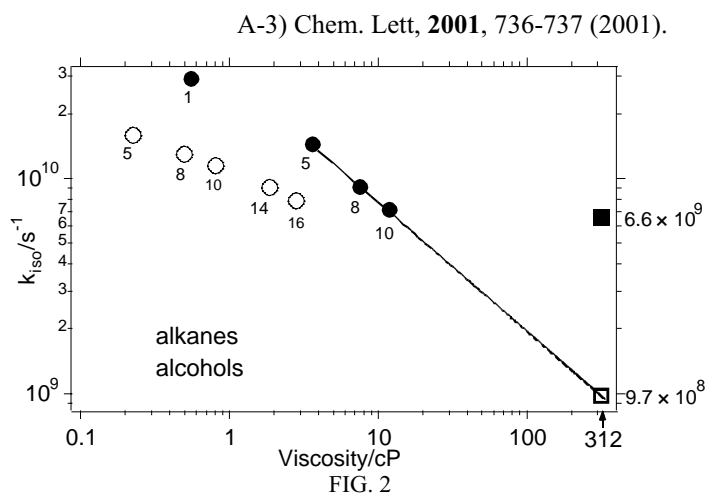
### (1) "Development of Infrared Electroabsorption Spectroscopy and Its Application to Structural Studies in Liquids and Solutions"

Electrostatic interactions play key roles in many of the molecular phenomena occurring in liquids and solutions. Spectroscopic probing of the molecular responses to an applied external electric field provides useful information on those electrostatic interactions. We have developed **infrared electroabsorption spectroscopy** in which molecular responses to the external electric field is probed by infrared absorption. Infrared electroabsorption spectrum in the  $1400\text{ cm}^{-1} \sim 850\text{ cm}^{-1}$  region of liquid 1,2-dichloroethane is shown in Figure 1, together with the ordinary infrared absorption spectrum. The observed electroabsorption signals (a) are found to consist of two components, the zeroth-derivative component (b) and the first-derivative component (c). The former arises from the reorientational polarization of the *gauche* conformer and the electric-field-induced shift of the *trans-gauche* equilibrium. The latter comes from the electronic polarization. From the analysis of the zeroth-derivative signal, the free-energy difference  $\Delta G$  between the *trans* and the *gauche* conformers has been determined experimentally for the first time. The  $\Delta G$  value has then been converted to the entropy difference  $\Delta S$  with the use of the known enthalpy difference  $\Delta H$ . The obtained  $\Delta S$  value indicates that, reflecting the dipole-dipole interactions, the translational motion of the *gauche* conformer is more restricted than that of the *trans* in liquid 1,2-dichloroethane.



### (2) "Photoisomerization Proceeds in an Ionic Liquid?"

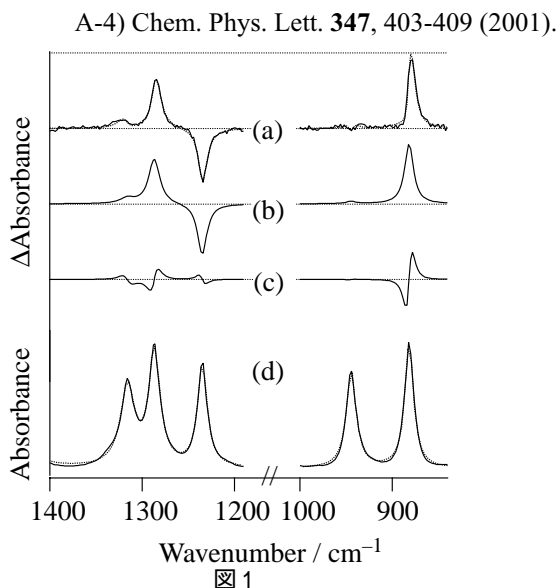
Liquids that are composed solely of ions are called ionic liquids. Ionic liquids provide an interesting model system in which the nature of liquids may manifest itself. They attract much attention as a new class of solvents that can produce extraordinary molecular environments, as well as new functional liquids for electrochemical applications. We are interested in the fundamental physicochemical properties of ionic liquids, including their structure, dynamics, and electrical and mechanical properties as solvents. Photoisomerization of *trans*-stilbene is one of the most extensively studied elementary photochemical processes and is known to be affected profoundly by the solvent. In a viscous solvent, the rotation around the central C=C linkage is thought to be hindered to reduce the reaction rate. It is therefore of considerable interest to see whether the photoisomerization of *trans*-stilbene proceeds in an ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF<sub>6</sub>), whose viscosity is 312 cP at 303 K and is more than two orders of magnitude larger than those of typical organic solvents. We found that the photoisomerization of *trans*-stilbene indeed proceeds in [bmim]PF<sub>6</sub> with a rate of  $K_{\text{iso}} = 6.6 \times 10^9\text{ s}^{-1}$ . If we extrapolate the viscosity dependence of the isomerization rate in normal alcohols, which have comparable polarity as [bmim]PF<sub>6</sub>, the value  $K_{\text{iso}} = 9.7 \times 10^8\text{ s}^{-1}$  is obtained (Fig. 2). The observed rate is about an order of magnitude larger than the extrapolated value, indicating that the conventional framework based on polarity and viscosity is not applicable to ionic liquids and that a new molecular-level approach is necessary to fully understand ionic liquids as solvents.



研究レビュー

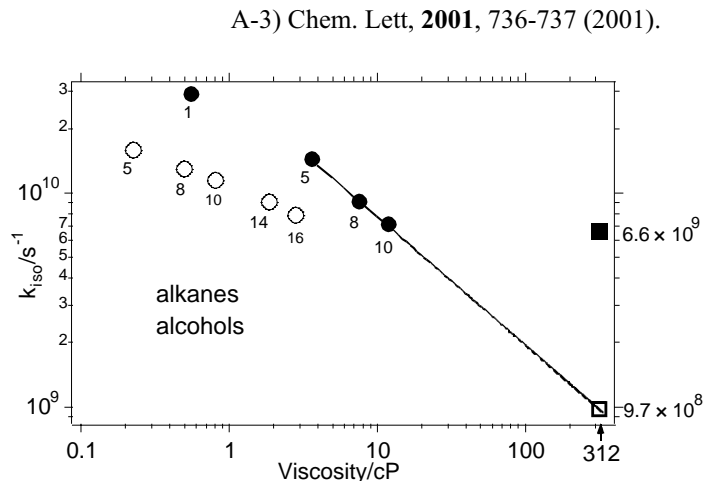
(1) 電場変調赤外吸収分光法の開発と液体、溶液中の分子構造研究への応用

液体や溶液中で起こる多くの分子現象は静電的相互作用によって支配されている。外部から印加した電場に対する分子の応答を分光学的に探索することにより、この静電相互作用について有用な情報を得ることができる。我々は、外部電場に対する分子応答を赤外線吸収により検出する電場変調赤外分光法を開発した。図1に、1,2-ジクロロエタン液体の1400  $\text{cm}^{-1}$  ~ 850  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域での電場変調赤外スペクトル(a)を、通常の赤外吸収スペクトル(d)と比較して示す。赤外吸収バンドが存在する波数位置に複雑な形状を示す電場変調信号が観測されている。これらの電場変調信号は、2つの成分、すなわち吸収バンドと同じ形状を示すゼロ次微分成分(b)および吸収バンド形の1次微分の形状を示す1次微分成分(c)からなることがわかった。ゼロ次微分成分はゴーシュ異性体の配向分極と、電場によって誘起されるトランス-ゴーシュ異性体間の平衡のシフトに由来する。1次微分成分は電子分極によるものである。ゼロ次微分成分の解析により、トランス-ゴーシュ異性体間の自由エネルギー差  $G$  を初めて実験的に決定することができた。さらに既知のエンタルピー差  $H$  を用いてエントロピー差  $S$  を求めた。得られたエントロピー差  $S$  から、双極子-双極子相互作用により、液体中のゴーシュ形の並進運動がトランス形に比べて大きく制限されていることが明らかとなった。



(2) イオン液体中で光異性化反応は進行するか？

イオンのみから構成され、常温で液体である一連の化合物はイオン液体と呼ばれる。イオン液体は、物質相としての液体の本性を研究するうえで大変有用なモデル系を提供する。またイオン液体は、強い極性と高い粘性を持ち、これまでの溶媒にない特異な分子環境を作り出す可能性があり、新しい溶媒群として注目されている。我々は、イオン液体の基礎物理化学的性質、その構造とダイナミクス、溶媒としての電気的、機械的性質に興味を持っている。トランス-スチルベンの光異性化反応は、最も基本的な光化学素過程として様々な手法により広範に研究されており、強い溶媒依存性を示すことが知られている。高い粘性を持つ溶媒中では、 $C=C$  結合回りの回転が障害され、異性化反応速度が低下すると考えられている。したがって、通常の溶媒に比べ2桁も大きい粘度 (312 cP) を持つイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF<sub>6</sub>) 中でトランス-スチルベンの光異性化反応が進行するかどうか調べることは大変興味深い。実験の結果、[bmim]PF<sub>6</sub> 中でトランス-スチルベンの光異性化反応は確かに進行し、その速度  $K_{\text{iso}}$  が  $6.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  であることがわかった。[bmim]PF<sub>6</sub> と同程度の極性を持つアルコール溶媒中での濃度依存性を外挿すると、 $K_{\text{iso}}=9.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  が得られる(図2)。すなわち、観測された異性化反応速度は、外挿値に比べて約1桁大きい。この事実は、イオン液体の溶媒としての特性評価には、極性と粘度に基づいた従来の枠組みが適用できず、分子レベルでの新しいアプローチが必要とされることを示している。



## A. Original Papers

- 1) (Shoji Kaminaka), (Hiroya Yamazaki), (Toshiaki Ito), (Eiichi Kohda) and Hiro-o Hamaguchi: "Near Infrared Raman Spectroscopy of Human Lung Tissues: Possibility of Molecular-level Cancer Diagnosis", *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 139-141 (2001).
- 2) Yuika Saito and Hiro-o Hamaguchi: "Dynamic Symmetry Lowering of the Sulfate Ion in Aqueous Solution Probed by Polarization-resolved CARS Spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 351-356 (2001).
- 3) Ryosuke Ozawa and Hiro-o Hamaguchi: "Does Photoisomerization Proceed in an Ionic Liquid?", *Chem. Lett.*, 736-737 (2001).
- 4) Hirotsugu Hiramatsu, (Chihiro Kato) and Hiro-o Hamaguchi: "Development of infrared electroabsorption spectroscopy for liquids", *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 403-409 (2001).
- 5) Koichi Iwata and (Hiroaki Takahashi): "Photoinduced Cl Transfer Reaction between Biphenyl and Carbon Tetrachloride Studied by Nanosecond Time-resolved Infrared Spectroscopy and Picosecond Time-resolved Fluorescence Spectroscopy", *J. Mol. Struct.*, **598**, 97-102 (2001).
- 6) Koichi Iwata, (Satoshi Takeuchi) and (Tahei Tahara): "Photochemical Bimolecular Reaction between Biphenyl and Carbon Tetrachloride: Observed Ultrafast Kinetics and Diffusion-Controlled Reaction Model", *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 331-336 (2001).
- 7) Hideaki Kano, (Takashi Saito), and (Takayoshi Kobayashi): "Dynamic Intensity Borrowing in Porphyrin J-aggregates Revealed by Sub-5-fs Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 413 (2001).
- 8) Hideaki Kano, (Kazuhiko Misawa) and (Takayoshi Kobayashi): "Spectral Fringes in Difference Phase and Transmission Spectra Using a Femtosecond Sagnac Interferometer", *Opt. Comm.*, **188**, 1 (2001).
- 9) Hideaki Kano, (Takashi Saito), (Akikatsu Ueki), and (Takayoshi Kobayashi): "First Observation of Dynamic Intensity Borrowing Induced by Coherent Molecular Vibrations in J-Aggregates Revealed by Sub-5-fs Spectroscopy", *Int. J. Mod. Phys. B*, **15**, 3817 (2001).

## B. Proceedings

- 1) H. Kano, (T. Saito), (A. Ueki), and (T. Kobayashi): "First observation of dynamic intensity borrowing induced by coherent molecular vibrations in J-aggregates revealed by sub-5-fs spectroscopy", Excitonic processes in condensed matter, K. Cho and A. Matsui ed., 249-252 (2001).
- 2) H. Kano, (T. Saito), (A. Ueki), and (T. Kobayashi): "Dynamic intensity borrowing in porphyrin J-aggregates revealed by sub-5-fs spectroscopy", Ultrafast Phenomena XII, 66, Springer Ser. Chem. Phys, T. Elsaesser ed., 604-606 (2001).