

芳香族ケチルアニオンの溶媒和発色機構に対する気相光電子脱離分光による検証

(東北大・院理)

○八木泉, 前山俊彦, 藤井朱鳥, 三上直彦

【序】芳香族カルボニルは凝集相における種々の電子移動反応において電子受容体として振る舞い、そのラジカルアニオン状態(ケチルアニオン)の物理・化学的性質に関して多くの研究がなされている。特に、近赤外～可視領域に現れる第一電子吸収帯がプロトン性溶媒中で大きく高エネルギー側にシフトする現象は、1966年のShidaらの報告[1]以来今日に至るまで多大な関心を寄せられている。Ichikawaらはエタノールと2-メチルテトラヒドロフラン(2-MTHF)の混合溶媒中におけるベンゾフェノンラジカルアニオン(Bp^-)の吸収スペクトルを測定し、それを3つのスペクトル成分の重ねあわせでフィッティングできることから、カルボニル基へのエタノールの配位数が2であると結論した[2]。また、アルコール溶液のpulse radiolysis後に生成する Bp^- の過渡吸収スペクトルの解釈として、溶媒再配向の効果が盛んに議論されてきた[3-6]。しかし、これまでの凝集相を対象とした実験や理論計算からは溶媒分子がケチルアニオンの電子状態にどのような影響を与えているかについて信頼性のある結果は得られていなかった。本研究では、気相中に孤立したケチルアニオンの溶媒和クラスターを対象とした分光実験を通じて、ケチルアニオンの電子状態に対する溶媒効果を分子レベルの相互作用として理解することを目的とし、吸収スペクトルに相当する電子脱離効率スペクトル、および光電子スペクトルを測定した。また、実験結果を解釈するために密度汎関数(DFT)法による最適化構造の決定ならびに電子スペクトルシミュレーションを行った。

【実験】試料混合ガスの超音速ジェット中における電子付着により、溶媒和負イオンを得た。負イオンを飛行時間質量分析器でサイズ選別し、特定のサイズのみを励起光を照射して放出された電子を検出した。電子脱離効率スペクトルの測定においては、OPOを励起光源として用い、パルス電場で全放出電子を効率よくMCP検出器に導いた。光電子スペクトルの測定においては、磁気ボトル型の飛行時間電子エネルギー分析器を用い、Nd:YAGレーザーの第3高調波(355 nm)を励起光源とした。

【結果と考察】図1に $Bp^-(MeOH)_n$ の光電子スペクトルと光電子脱離効率スペクトルを合わせて表示する。まず Bp^- 単体のスペクトルに注目すると、光電子スペクトルが0.6 eV付近で立ち上がるのに対し、電子脱離効率が1.1 eV付近から急激に強度を増すことがわかる。この吸収帯は2-MTHFマトリックス中のものから0.1 eVほど低エネルギー側にあり、束縛電子励起状態を経由した自動電子脱離が効率よく起こっていることを示している。溶媒和イオンにおいては、サイズ増大にしたがって両スペクトルとも高エネルギー側にシフトしている。垂直遷移エネルギー(光電子スペクトル[VDE]:負イオン基底状態→中性状態、電子脱離効率スペクトル[VAE]:負イオン基底状態→負イオン励起状態)

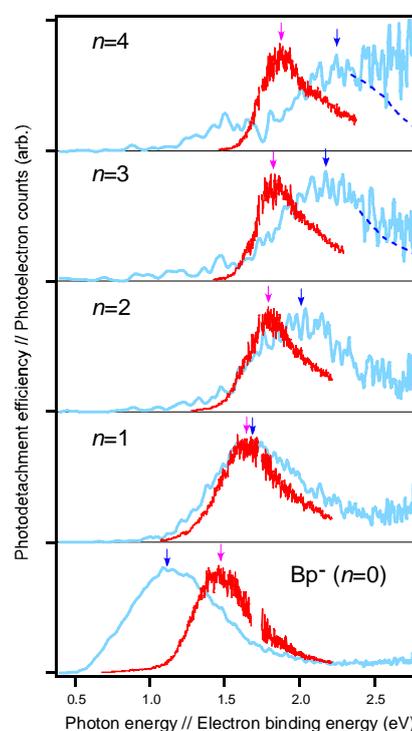


図1. $Bp^-(MeOH)_n$ の光電子スペクトル(青)と光電子脱離効率スペクトル(赤)

の変化に着目すれば、どちらも $n=2$ 以降のシフト値が小さくなっていることがわかる。DFT計算(B3LYP/6-31+G**)によると、負イオン基底状態において余剰電子のポピュレーションのうち37%がカルボニル基に収容されており、観測された電子遷移は2つのベンゼン環側に電子が移動するCT型遷移と帰属された。また、溶媒和負イオンの構造最適化において、 $n=2$ まではメタノールが直接カルボニル基に配位するが、 $n=3$ ではメタノール同士の水素結合鎖が生じることがわかった。これらの構造における電子脱離エネルギーおよび電子遷移エネルギーの計算値は、実験結果の傾向をよく再現した。これは、過去に予想されてきたアルコール分子の配位数を裏付ける結果である。VDEとVAEの単体からのシフト値(ΔVDE , ΔVAE)の差をとると、“負イオン励起状態の(基底状態の構造における)VDEシフト”を算出できる。この ΔVDE_{ex} と ΔVDE の相違は負イオン内の電子分布の違いによって生じる溶媒和エネルギーの変化に相当する。図2に示すように、励起状態の溶媒和エネルギー(の中性状態との差)は基底状態の6割程度である。これまでの吸収スペクトルに対する議論[2,6]では、基底状態でカルボニル基に局在した単一占有軌道(SOMO)とアルコールとが非常に配向依存性の強い水素結合をする一方、励起状態では中性状態と同程度の相互作用しかしないのが高エネルギーシフトの原因であるとされていたが、実際の溶媒和エネルギー変化からみると基底状態の相互作用が特別強いわけではなく、むしろ単純に負イオンの電子分布に依存する長距離力の変化が反映されていると解釈するのが妥当であろう。更に、DFT計算の結果は、アルコール分子の配向がカルボニル基のまわりの立体障害の度合いによって決定されることを示しており、また、アルコール分子の配向角よりも Bp^- の分子内構造(フェニル基のねじれ角)の変化の方がスペクトルシフトに大きな影響を与えることもわかった。したがって、これまで行われてきた凝集相の過渡吸収実験に対する溶媒再配向効果としての解析は見直す必要があり、分子内モードの緩和過程あるいは水素結合の解離・再形成過程を取り入れたモデルの再構築が必要であることが明らかになった[7]。

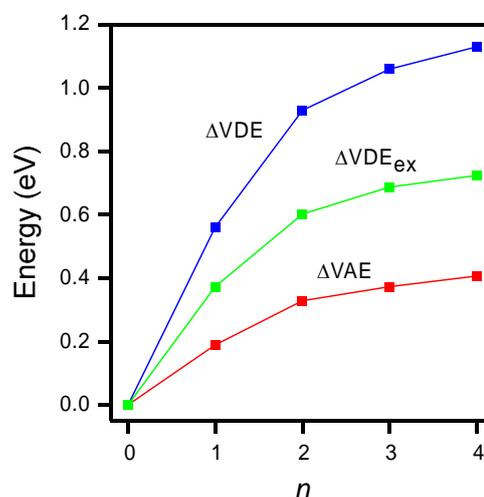


図2. $Bp^-(MeOH)_n$ の溶媒和エネルギーの変化(ΔVDE および ΔVDE_{ex})

フルオレノンの溶媒和負イオン(FI^-S_n ; S:水, メタノール)

についても同様の測定実験とDFT計算を行った。水, メタノール共通して、低エネルギー側に Bp^- と類似の挙動を示すバンドが現れるとともに、 $n \geq 2$ で凝集相における吸収帯の位置と重なる高エネルギー領域に新たなバンドが現れた。サイズ増大とともに低エネルギー側のバンドは減衰し、高エネルギー側のバンドが優勢になり凝集相に近づいていく様子が観測された。この結果は、Ichikawaらが混合溶媒中の FI^- に対して行った Bp^- と同様の3成分解析[8]とは相容れないものである。現在までのDFT計算で低エネルギー側のバンドは再現されたが、高エネルギー側のバンドは発現機構としてはいくつか候補が挙げられるものの再現できていないため、他の理論の適用を含めて今後検討していく必要がある。

【参考文献】 [1] T. Shida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1683. [2] T. Ichikawa et al., *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 508. [3] M. Hoshino et al., *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1473. [4] J. L. Marnett et al., *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5375. [5] Y. Lin et al., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10119. [6] H. Tachikawa, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17090. [7] I. Yagi et al., *J. Phys. Chem. A* **2007**, web release. [8] T. Ichikawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2695.