

2P033

マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景(2)

(東北大・院理) ○吉田啓二、前山俊彦、八木泉、藤井朱鳥、三上直彦

【序】講演 2B19 要旨参照

【実験】溶質分子とみなす芳香族カルボニルにはベンゾフェノン(Bp)またはフルオレン(FI)、溶媒分子にはジエチルエーテル(DEE)、アセトン(ACT)、アセトニトリル(ACN)、水(H₂O)、メタノール(MeOH)を試料として用いた。試料・アルゴン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(今回は1:1錯体に着目)に励起光を照射して放出された電子を検出した。吸収スペクトルに相当する光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。

【実験結果】Bp⁻およびFI⁻単体の垂直電子脱離エネルギー(VDE)ならびにCT吸収帯への垂直遷移エネルギー(VAE)は、それぞれVDE(Bp⁻) = 1.18 eV、VAE(Bp⁻) = 1.436 eV、VDE(FI⁻) = 1.45 eV、VAE(FI⁻) = 2.074 eVと決定された。負イオン単体の値を基準とした各溶媒和負イオンのVDEおよびVAEのシフト量を、それぞれ ΔVDE 、 ΔVAE とする。Fig.3は、溶媒の $E_T(30)$ 値に対して ΔVAE をプロットしたものである(Bp⁻:●、FI⁻:■、以下のプロットにおいても同様)。H₂OとMeOHの間の大小関係は逆転しているが、溶媒分子数がたった1個であるのにも関わらず、概ね線形のよい相関を示している。したがって、少なくとも、なぜプロトン性溶媒の“極性”が大きいのかを検討するためのモデル系としては十分といえる。溶媒分子の双極子モーメントの値に対して ΔVDE をプロットしたのが、Fig.4の下段である。非プロトン性溶媒(DEE、ACT、ACN)の間では双極子モーメントの大きさにしたがって ΔVDE が大きくなるが、プロトン性溶媒では双極子モーメントがそれほど大きくないのにも関わらず大きな ΔVDE を示す。この傾向は ΔVAE の溶媒依存性と類似しているが、ACNとプロトン性溶媒でのシフトの関係に着目すると、明白な相違点があることに気づく。すなわち、シフトの割合で見れば、プロトン性溶媒の ΔVDE はACNの1割増程度なのに対し、 ΔVAE の場合は6~8割増に達する。 ΔVDE は電子基底状態における余剰電子・溶媒分子間の相互作用エネルギーとみなせるが、 $\Delta VDE_{ex} = \Delta VDE - \Delta VAE$ なる量は励起状態においてそれに対応するエネルギーと考えることができる。Fig.4の上段はそのプロットであり、プロトン性溶媒の ΔVDE_{ex} がACNのものと、同等もしくは若干小さい程度になっていることがわかる。

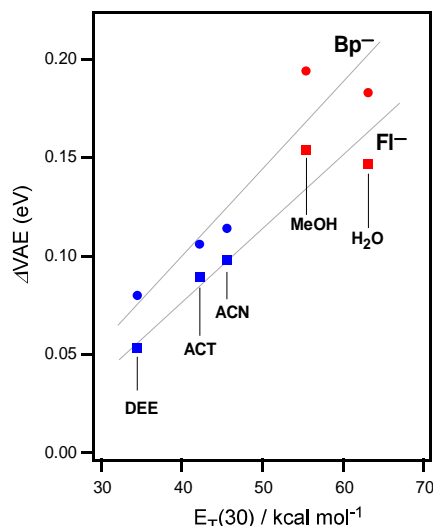


Fig.3 溶媒和ケチル負イオンの吸収ピークシフトと $E_T(30)$ 値の相関

【考察】電子基底状態のケチル負イオンに対して溶媒分子が1つだけ付着するとき、負電荷分布の最も大き

なカルボニル基に配位した構造が最安定となる。励起状態では、余剰電子の分布がすべて芳香環側へ移るので溶媒分子との静電相互作用が小さくなる。非プロトン性溶媒では、電子と双極子間の引力相互作用の変化という描像が基本的に成り立つ。一方、プロトン性溶媒とACNの間で比較すると、基底状態における電子・溶媒相互作用の大きさ(ΔVDE)が同程度でありながら、励起状態で電子が遠方に移ったときに相互作用が小さくなる影響は、プロトン性溶媒の方が顕著である。その理由は、以下のように考えられる。プロトン性溶媒の場合、分子の最も分極が大きい部位であるOH基が、直接カルボニル基に向かう。更に、OH基の分極が大きいため、水素原子は裸(プロトン)に近く、電子の交換反発を受けにくい。そのため、より接近することができ、静電力が効率的に働く。これは、いわゆる水素結合の描像と合致している。通常イオン・分子間結合より接近することにより結合エネルギーを得ているため、逆に励起状態において電子との距離が遠ざかったときには、その減衰はより大きくなる。これが、プロトン性溶媒中で電子遷移エネルギーのシフトが大きくなる理由、すなわちプロトン性溶媒の“極性”が大きいとされる理由だと考えられる。ここで述べた電子・溶媒間相互作用の距離依存性は、負イオン・溶媒分子間のポテンシャルエネルギー曲面の形状と見事に符合する。**Fig.5** は、 H_2O およびACNの Cl^- との間のポテンシャルエネルギーをMP2/6-31++G(d,p)レベルで計算したものである。ここでは、 Cl^- と中心原子(H_2O : O原子、ACN: メチル基のC原子)との距離を変数にして、他の自由度を最適化した。遠距離では双極子モーメントの大きなACNの方が強く相互作用するが、 H_2O の結合の方が近距離で急激に強くなる。 “溶媒極性”は、極小点のエネルギーの大小よりもポテンシャル勾配の違いを反映している。このようなポテンシャルの広範囲の形状を現在利用可能な実験手法を用いて決定するのは困難である。しかし、溶液中のイオン反応の速度などに影響する“溶媒極性”には、これと同等の物理的要因が働いていると考えられるので、非常に興味深い。

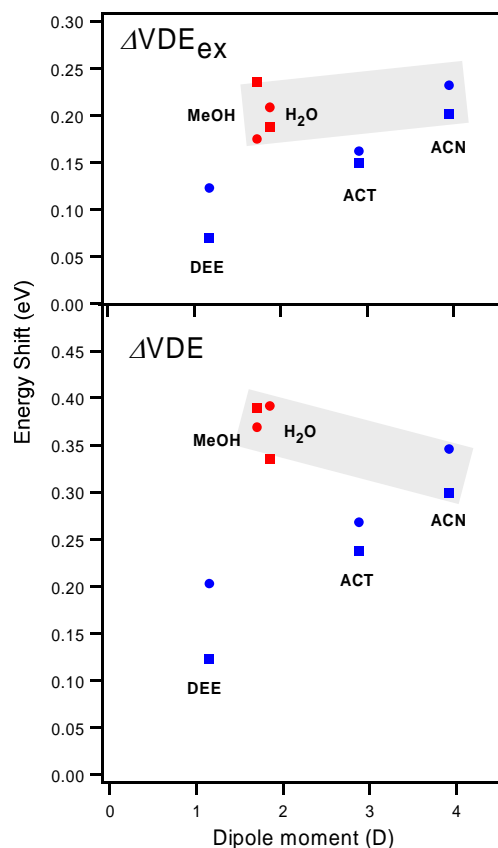


Fig.4 溶媒和ケチル負イオンの ΔVDE と ΔVDE_{ex}

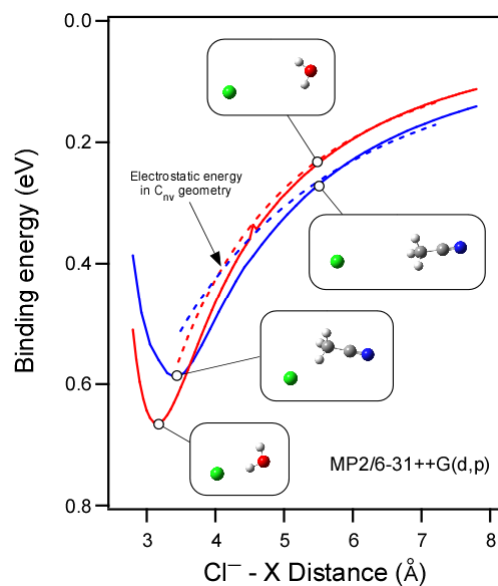


Fig.5 H_2O およびACNと Cl^- との間のポテンシャルエネルギー