

ピコ秒時間分解分光を用いた
Phenol-(NH₃)₅ の励起状態水素移動反応メカニズムの研究
—電子・プロトン段階的移動の可能性—

(東工大資源研) ○宮崎 充彦、小原 隆平、石内 俊一、酒井 誠、藤井 正明

【序】 励起状態水素移動 (ESHT) 反応は、フェノール (PhOH) などの芳香族分子の X-H (X=N, O, S etc.) 結合が S₁ 状態への光励起後、ラジカル解裂する反応である。これらの分子では S₁ 状態において酸性度が上昇することから、光励起反応ではプロトンが解離するものと想定されており、励起状態におけるラジカル反応の寄与はこれまで考慮されてこなかった。そのため、ESHT 反応は芳香族性生体分子の新規な光反応素過程として注目されている。特に、DNA やタンパク質などの光安定性に関係すると考えられている高速の内部転換過程との関連から盛んに研究が行われるようになってきている。

このうち基本となる PhOH 単体の ESHT 反応機構については、生成する水素原子もしくはフェノキシラジカルの内部エネルギーの解析および理論計算により、 $\pi\pi^*$ 状態から解離性の $\pi\sigma_{OH}^*$ 状態への内部転換によることが明らかとされている[1, 2, 3]。一方で、当初 ESHT 反応は PhOH-(NH₃)_n クラスタにおいて見出されたにもかかわらず、ESHT 反応機構の溶媒和による影響に関しては未だ十分に研究されているとはいえない。水素結合性の極性溶媒による OH 基の溶媒和は ESHT 反応で生成する水素原子を大きく安定化できるため、その反応機構がどのような影響を受けるかは興味もたれる。そこで本研究では ESHT 反応メカニズムに及ぼす溶媒和の影響を調べるために、PhOH-(NH₃)_n (n=5) クラスタに紫外 (UV) - 近赤外 (NIR) および紫外 - 赤外 (IR) ピコ秒ポンプ - プローブ法を適用して ESHT 反応生成物、H•(NH₃)₅ ラジカルの電子遷移および N-H 伸縮振動遷移の実時間観測を行なった。

【実験】 図 1 に励起スキームを示す。PhOH-(NH₃)₅ をピコ秒レーザーを用いて S₁($\pi\pi^*$) 状態に励起した後 ($\lambda_{exc.} = 281$ nm)、励起光から約 200 ns 後にナノ秒のイオン化光 ($\lambda_{ion} = 355$ nm) で ESHT 反応生成物、H•(NH₃)₅ をイオン化し、飛行時間型質量選別器を用いて質量選別、検出する。光励起後、遅延時間 (Δt) を置いて NIR 光 ($\nu_{NIR} = 6000 \sim 10000$ cm⁻¹) もしくは IR 光 ($\nu_{IR} = 2800 \sim 3500$ cm⁻¹) を導入すると、光

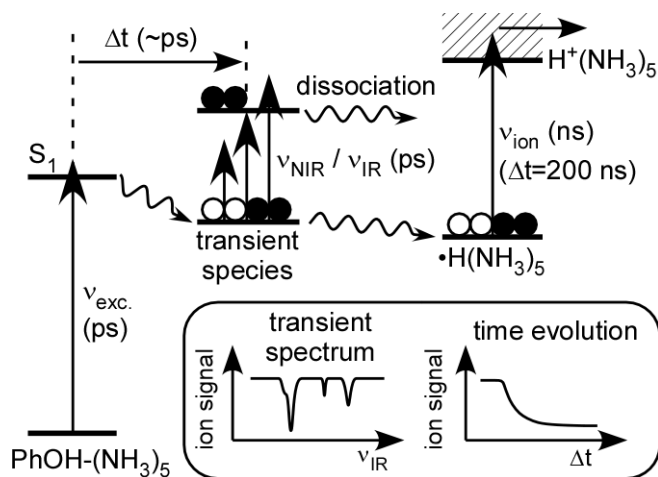


図 1 励起スキーム

励起により H•(NH₃)₅ の解離が生じる。このとき解離する量は IR 光導入時まで反応

を起こしている励起状態のポピュレーションに比例するため、遅延時間 Δt を変化させながら H⁺(NH₃)₅ イオン信号量を測定することで、反応生成物の時間変化をイオン信号の減少量として観測することができる。また、 Δt を固定して赤外光の波長を掃引すれば、過渡赤外スペクトルを得ることができる。PhOH-(NH₃)₅ クラスタは、PhOH を Ne/NH₃ 混合ガス (0.1%, 2 atm) に希釈し、パルスバルブを用いて超音速分子線中に生成した。ピコ秒の励起および近赤外、赤外光は、

チタン/サファイアレーザーを再生増幅した光を三つに分け、それぞれ光パラメトリック発振/増幅器により波長変換することで発生させた。パルスの時間およびエネルギー幅はそれぞれ ~ 2 ps および $10\sim 15$ cm^{-1} であった。またイオン化光として、YAG レーザー3 倍波を用いた。

【結果】 図2に $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスタを 281 nm の光で励起して生成する $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$ ラジカルの 3p-3s Rydberg 遷移 ((a)、(b)) および NH 伸縮振動 ((c)、(d)) の吸収強度の時間変化を示す。(a)、(b)はそれぞれ Rydberg 遷移の高波数側の微弱なテイルおよび吸収極大に相当する[4]。一方、(c)、(d)はそれぞれ自由 NH 伸縮および水素結合 NH 伸縮振動に相当する。最も注目すべき点は、 8000 cm^{-1} プロブの Rydberg 遷移 ($\tau < 3$ ps) が NH 伸縮振動遷移 ($\tau = 7\sim 9$ ps) よりも早く立ち上がっていることである。この NH 伸縮振動は $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$ ラジカルが形成されて初めて観測されることが考えられることから、この結果はラジカルの N-H 結合が形成される前に Rydberg 型の電子遷移を与える中間状態が生成していることを意味する。すなわち、電子と水素原子核が別々に移動し、段階的に反応が進むことを示していると考えられる。一方、 $n \leq 3$ における ESHT 反応では、電子とプロトンが水素原子の形で同時に PhOH 分子から NH_3 側へ移動するものと考えられており、事実、Rydberg 遷移と振動遷移の立ち上がりの速度は等しいことが報告されている[5]。このような段階的な ESHT 反応は理論的には予想されてはいたが[3]、今回の結果はクラスターサイズの増加により反応メカニズムが協奏型から段階型へ変化することを実験的に初めて見出したものである。

一方で、Rydberg 遷移の吸収極大をプロブした(b) ($\tau = 11$ ps) の立ち上がりは NH 伸縮振動遷移をプロブした(c)、(d) ($\tau = 7\sim 9$ ps) よりも遅くなっている。このことは、当初生成するラジカルの構造緩和で説明されると考えられる。 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$ クラスタラジカルの最安定構造は $\text{NH}_4\cdot$ ラジカルを中心として4つの NH_3 分子が正四面体型配位した構造であるが、 PhOH の OH 基から水素原子が移動した直後は、 $\text{NH}_4\cdot$ はクラスタの外側に位置しなければならない。 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ クラスタの安定構造を反映したこの初期構造 $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$ ラジカルから最安定の四面体構造を生成するためには、軽い水素原子の移動だけでなく NH_3 分子の移動が必要である。このような分子の移動には時間を要するため、最安定構造の吸収に対応する 6000 cm^{-1} プロブでは、その立ち上がりが遅れるものと考えられる。

[1] M. G. D. Nix *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **125**, 133318 (2006)

[2] C. M. Tseng *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2459 (2004)

[3] A. L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1093 (2002)

[4] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7077 (2002)

[5] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 234304 (2007)

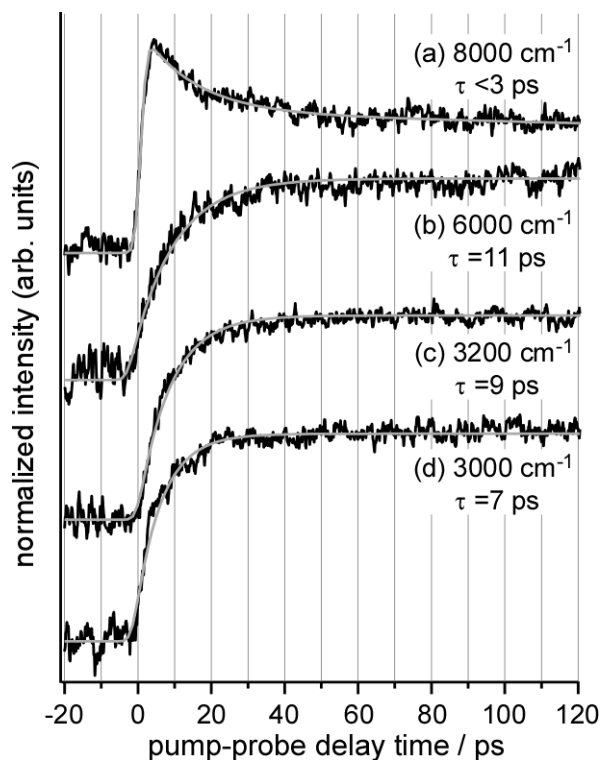


図2 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_5$ の 281 nm 光励起により生じる $\text{H}\cdot(\text{NH}_3)_5$ の光吸収強度の時間発展。プロブ波数と立ち上がり時定数、 τ を合わせて示す。