

ヨウ化アリのサイト選択的な光化学の観測

(広島大学院・理) ○住田 聖太, 花田 拓也, 山崎 勝義, 高口 博志

Site-selective photochemistry observed for allyl iodide

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.) ○Masataka Sumida, Takuya Hanada,
Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi

ヨウ化アリル($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$)は互いに隣接していない C-I 結合と C=C 結合をもつ有機化合物であり、近紫外領域にこれらの部位に局在化した光励起に起因する 2 つの解離性吸収帯を示す。これまでの分光学的研究で、270 nm をピークとする長波長側のバンドは $no\sigma_{C-I}^*$ 遷移に帰属され、~200 nm に複数のピークをもつ短波長側のバンドは $\pi_{C=C}^*$ 性の軌道への電子励起に相当する遷移として帰属された。また、電子励起状態は 2 つのスピン-軌道状態の異なる I 原子を生成する複数の競合する経路($\text{C}_3\text{H}_5\text{I} + h\nu \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{I} (^2P_{3/2})$ or $\text{I}^* (^2P_{1/2})$)をもつことが知られている[1]。本研究はヨウ化アリのサイト選択的な光吸収とそれに続く解離ダイナミクスとの関係を明らかにするために、各吸収帯の波長に相当するレーザー光を用いて、解離生成 I 原子の終状態分布の測定及びスピン-軌道状態を選別したイオンイメージング実験を行なった。

He で 0.1 % に希釈した $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ 気体試料をピエゾ素子駆動型パルスバルブによって高真空チェンバー(~ 10^{-6} Torr)内に噴出し、超音速分子線を発生させた。この分子線に YAG レーザーの第四高調波(266 nm)、第五高調波(213 nm)を照射した。解離生成した異なるスピン-軌道状態の I 原子に、304~307 nm の紫外レーザーを波長掃引しながら照射し、Daly 検出器を用いて I^+ イオンを検出することで $6p$ Rydberg 状態を経由した(2+1)共鳴多光子イオン化(REMPD)スペクトルを得た。さらに、イオン化の始状態が I、 I^* に帰属されるスペクトル線に検出レーザー波長を固定することによって、スピン-軌道状態選択的に I 原子をイオン化し、MCP 検出器上に二次元射影された I^+ イオンの散乱分布を CCD カメラで画像観測した。

生成 I 原子の REMPI スペクトル線強度の解析により、各解離波長における I、 I^* の終状態分布を算出した。ヨウ化アリの光解離の I^* のスピン-軌道状態分岐比 Φ^* をヨウ化物の Φ^* の報告値とともに表 1 に示した。ヨウ化物の ~270 nm 領域の光解離のこれまでの系統的な研究から、典型的な $no\sigma_{C-I}^*$ 遷移を示すヨウ化アルキル($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$)の光解離では比較的大きな Φ^* の値を示し、不飽和結合に隣接する C-I 結合の光解離では比較的小きな Φ^* の値を示す傾向にあることが報告されていた。本研究で決定したヨウ化アリの 266 nm 光解離の Φ^* は、0.83 と比較的大きな値を示してお

表 1. ヨウ化物の紫外光解離のスピン-軌道状態分岐比 Φ^* (本研究の値を下線で示した)

解離波長	$\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$	CH_3I	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}$
266 nm	<u>0.83±0.08</u>	0.73	0.67	0.6	0.61	0.27	0.32	0.22
213 nm	<u>0.78±0.1</u>	—	—	—	—	—	—	—
193 nm	0.61±0.1	—	—	—	—	0.435	—	—

り、これは電子励起状態がアリル位の $\pi_{C=C}^*$ 性の軌道と混合しない典型的な no_{C-I}^* 状態の性質をもつことを示唆している。また、213 nm の光解離でも I^* 生成経路数の割合 (0.33) に比べて、大きな $\Phi^*=0.78$ を示すことから、 $\pi_{C=C}^*$ 性の性質をもつ電子状態への遷移に相当する ~ 200 nm の吸収帯でも、解離ポテンシャルエネルギー曲面は完全には混合しておらず、フランク-コンドン領域から生成物領域までの電子的断熱性が保持されていることを表している。

各解離波長における I 、 I^* の散乱分布画像を図1に示した。どちらの解離波長においても、 I は2成分の速度分布、 I^* は1成分の速度分布から構成されていた。また、 I 、 I^* の角度分布は解離波長によらず全て正の異方性パラメータ ($\beta=0.9\sim 1.5$) をもっていた。これらの散乱分布の解析によって算出したエネルギー分配を表2にまとめた。266 nm

光解離では、213 nm に比べて大きな並進エネルギー E_{trans} への分配率 f_{trans} を示すことから、C-I結合解裂が no_{C-I}^* 状態の性質を反映した直接解離であることが示唆された。ここで、Mullikenのヨウ化アルキルの no_{C-I}^* 状態からのC-I結合解裂のモデルを適用すると[2]、266 nm 光解離の I^* の単一の速度成分は I^* の生成経路に断熱的に漸近する 3Q_0 状態からの生成、 I の高速、低速成分はそれぞれ 3Q_0 状態から I の生成経路に断熱的に漸近する 3Q_1 、 1Q_1 状態への非断熱遷移を経由した生成に対応している。213 nm 光解離では266 nm に比べて f_{trans} が小さく、高く内部励起した C_3H_5 が生成していた。これは、電子励起状態がアリル骨格のC=C結合のねじれに大きな力を及ぼす $\pi_{C=C}^*$ 性の性質をもつことを表している。また、 I^* の単一の速度成分は $\pi_{C=C}^*$ 性の電子励起状態から 3Q_0 状態への前期解離、 I の高速、低速成分はそれぞれ $\pi_{C=C}^*$ 性の電子励起状態から 3Q_1 、 1Q_1 状態への前期解離、または 3Q_0 状態へ前期解離後に 3Q_1 、 1Q_1 状態への非断熱遷移を経由した生成であることを示唆している。以上の結果から、ヨウ化アリルは励起波長に応じて、C-I結合、C=C結合部位のサイト選択的な光化学を反映した解離ダイナミクスを示すことが明らかとなった。

表 2. C_3H_5I の紫外光解離のエネルギー分配と異方性パラメータ β

解離波長	生成物	成分	$\langle E_{trans} \rangle$ / eV	f_{trans}	$\langle E_{int}(C_3H_5) \rangle$ / eV	β
266 nm	$I (^2P_{3/2})$	高速	1.49	0.55	1.22	1.4
		低速	0.90	0.33	1.81	1.0
	$I^* (^2P_{1/2})$	(単一)	1.12	0.41	0.65	1.5
213 nm	$I (^2P_{3/2})$	高速	1.12	0.29	2.76	1.0
		低速	0.41	0.11	3.47	0.9
	$I^* (^2P_{1/2})$	(単一)	0.96	0.25	1.98	1.0

参考文献

[1]D. E. Szpunar, M. L. Morton, and L. J. Butler, *J. Chem. Phys. B* **106**, 8086 (2002)

[2]A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.* **109**, 4767 (1998)

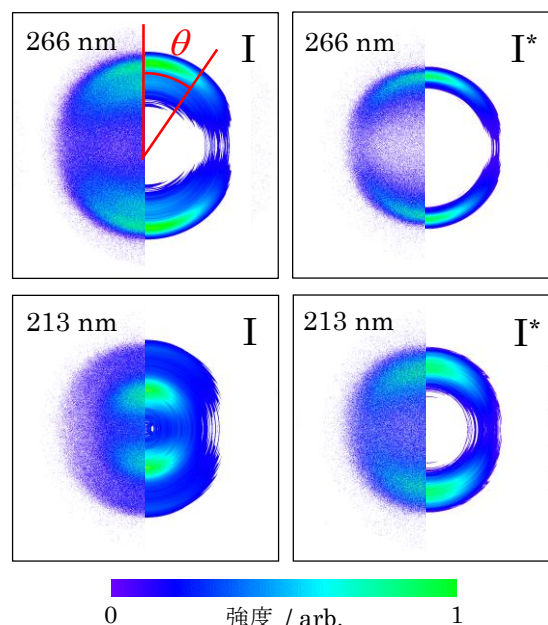


図 1. ヨウ化アリルの 266 nm, 213 nm 紫外光解離で生成した $I (^2P_{3/2})$ 、 $I^* (^2P_{1/2})$ の散乱分布画像(左)と三次元断層像(右)