

[序] ナフトール(NpOH)には OH 基のナフタレン環に対する配向の違いで cis 体、trans 体の 2 つの異性体が存在する。これまで超音速ジェット中において NpOH 単体とその水素結合クラスターの cis⇌trans 異性化反応をレーザー光で操作することを目的とし、電子励起状態の紫外-赤外二重共鳴実験を行ってきた [1]。その結果、単体では観測したエネルギー領域においては障壁エネルギーを越えられず異性化は見られなかったが、水素結合体では異性化が起き、単体より障壁エネルギーが低下していることがわかった。このことから NpOH の異性化反応において水素結合が触媒的な役割を果たすことが明らかになった。本研究では異性化反応の振動励起エネルギーに対する依存性を詳しく調べ、反応のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

[実験] 超音速ジェット中に生成した 1-NpOH および 2-NpOH の単体および水素結合クラスターを紫外光で S_1 電子状態の零点準位に励起後、さらに赤外光で S_1 の $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の振動状態に励起し、その後の反応生成物の蛍光を分光し、生成物の特定や内部状態を解析した。

[結果]

＜異性化反応の発見＞ 単体では励起可能な 3610cm^{-1} 以下の振動励起で異性化は観測されなかったが、クラスターにおいては 3000cm^{-1} 以下のエネルギーで異性化が観測された。

図 1(a)~(d)は cis 体 2-NpOH と NH_3 の 1:1 クラスターの分散蛍光スペクトルである。(d)は赤外光を入射しない場合の S_1 零点準位からのスペクトル、そして(a)~(c)は S_1 零点準位へ励起した後、さらに赤外光で振動励起した場合のスペクトルである。赤外光エネルギー 3435cm^{-1} で振動励起したスペクトル(a)には(d)と比較して(0,0)バンドの高波数側に A、B 2 つのバンドが現れている。そこで、これらを 2-NpOH の各単体の S_1 零点準位からの分散蛍光スペクトル (e)、(f)と比較した結果、バンド A、B はそれぞれ 2-NpOH 単体の trans 体、cis 体であることがわかった。出発分子が cis-2-NpOH- NH_3 クラスターであることから、振動励起によりクラスターの水素結合の解離と異性化が同時に起きていることがわかる。

(b) では B バンドが消え、代わりにブロードなバンドとなり、一方 A は依然強く現れている。従ってこのエネルギーでは、異性化したフラグメントが高い効率で生成していることがわかる。(c) では A、B 両バンドは消え、階段状のブロードな構造がみられる。これらのブロードな発光は高波数側の立ち上がりのエネルギー差 (矢印) がクラスターの各異性体の遷移エネルギーの差とほぼ一致する。

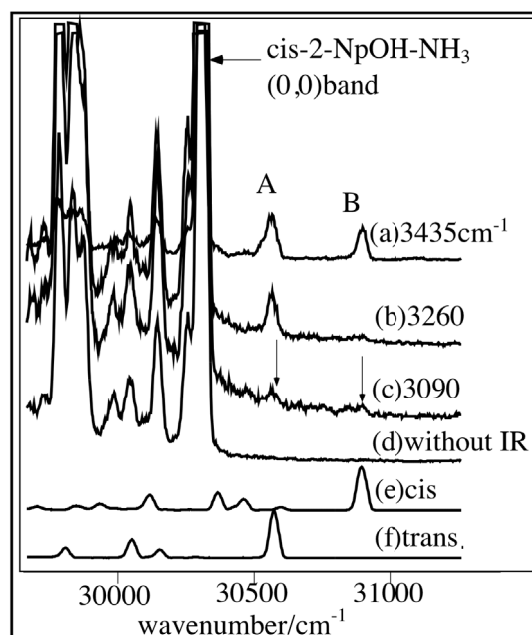


図1 cis-2-NpOH- NH_3 の分散蛍光スペクトル

これらの結果から図 2 の様なエネルギースキームを得て、次のような異性化のメカニズムを考えた。すなわち、赤外励起された cis 体 2-NpOH-NH₃ は速やかに IVR し、その後にクラスターのまま異性化が起き、内部エネルギーの大きな異性体クラスターの発光がみえる。励起エネルギーが大きくなると水素結合が解離する。

また図 1 の低エネルギー領域(b)で異性体である trans 体フラグメントのみが生成するのは trans 体の電子エネルギーが cis 体に比べ低いからであることがわかった。水素結合形成により障壁エネルギーが大きく下がることから、水素結合が異性化における触媒的役割をすることが明らかになった。

<異性化反応効率のエネルギー依存> さらに cis-2-NpOH-NH₃ クラスターについてバンド A、B の強度比からそれぞれのフラグメントの生成比の励起エネルギー依存を調べた。その結果を図 3 に示す。励起エネルギーが低い領域($\leq 3200\text{cm}^{-1}$)では trans 体フラグメントのみが生成するが、cis 体の解離エネルギーを越えると cis 体フラグメントが生成し、エネルギー増加に伴って、cis 体フラグメントと trans 体フラグメントの生成比が 1:1 に近づくことがわかる。この結果からエネルギーがさらに大きくなっても cis 体フラグメントと trans 体フラグメントの比が 1:1 になると予想される。しかし、解離エネルギーを大きく越えるエネルギー領域での励起が可能な 2-NpOH-CH₃OH 1:1 クラスターについて同様の実験を行った結果、余剰エネルギーが大きくなると収率が大きく逆転することがわかった。図 4 にその結果を示す。図からわかるように 2950cm^{-1} では trans 体フラグメントが主生成物であるが、エネルギーの増加に伴い cis 体フラグメントの生成が増大し trans 体の生成比が急激に減少している。さらに解離エネルギーを大きく越えたエネルギー領域($\geq 3300\text{cm}^{-1}$)においては、異性化は起きにくくなっている。

これらの結果から異性化反応は比較的低エネルギーの低いところで効率が上がるが、エネルギーが高くなるに従って、競合する解離過程が速くなるために、反応が抑えられることがわかった。1-NpOH についても同様の実験を行い異性化反応を観測したのでその結果についても述べる。

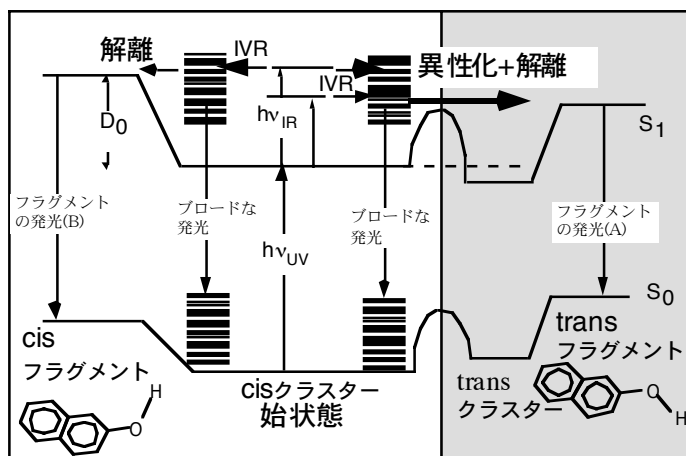


図2 実験から得られたエネルギースキーム

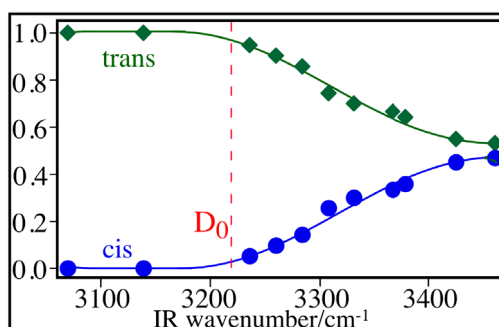


図3 cis-2-NpOH-NH₃クラスターを励起した後のフラグメントの生成収率スペクトル

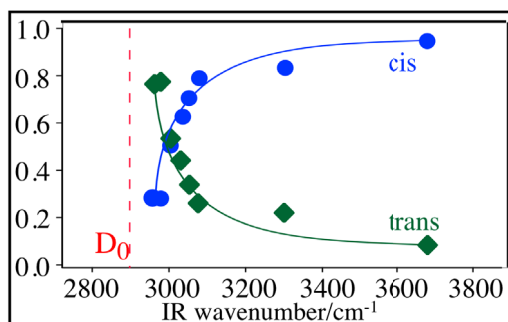


図4 cis-2-NpOH-CH₃OHクラスターを励起した後のフラグメントの生成収率スペクトル