

(東工大院理工・物質科学) ○ 鈴木 正、安藤まやか、市村禎二郎

【序】芳香族分子の励起状態における反応は、これまで様々な相に於いて数多くの研究が報告されている。本研究で用いたメトキシベンゼン（アニソール）においても多くの研究例がある。メトキシベンゼンを光励起するとフェノキシラジカルが生成することはよく知られている。これは、 $\text{PhO}-\text{CH}_3$ 結合エネルギーが極めて低い (280 kJ/mol) ことに起因すると考えられる。気相中における 193 nm の紫外光照射による実験から、フェノキシラジカルは前期解離によって生成することが報告されている。我々は溶液中での光分解反応によって、フェノキシラジカルだけでなく他の異なる過渡種も観測されることを報告した[1]。本研究では、この過渡種の同定および生成過程を調べるために過渡吸収法およびアセトンを用いた水素原子引き抜き反応による実験を行い、新たな知見を得たので報告する。

【実験】KrF エキシマーレーザーを励起光源、Xe フラッシュランプを検出光源として用いたレーザーフラッシュフォトリシスを行った。アセトンを用いた引き抜き反応では、XeCl エキシマーレーザーを励起光源として用いた。反応生成物の影響を除くために測定はフロー系で行った。

【結果と考察】図 1 に 248 nm レーザー励起によるアセトニトリル溶液中のメトキシベンゼンの過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に 440 nm および 620 nm 付近にピークを持つブロードな吸収帯が観測された。それぞれのピーク波長での吸収の時間変化を図 2 に示す。速い減衰と比較的ゆっくりした数 μ 秒の減衰が見られた。400 nm 付近にはフェノキシラジカル特有の構造をもった吸収が現れた。しかし、その吸収強度は極めて小さい。

我々は以前 440 nm 付近の吸収帯はフェノキシメチルラジカルによるものとアサインした[1]。長波長側の吸収帯をあたえる過渡種を調べるために、吸収スペクトルの溶媒効果を調べた。溶媒をメタノールに換えると、620 nm 付近の吸収強度が極めて大きくなった。これは報告されている溶媒和電子の吸収スペクトルと一致した。したがって、光イオン化が起きていることが分かった。そこで、吸収強度のレーザー光強度依存性を調べたところ傾きが 1 になり、1 光子反応であることを示しているが測定装置の限界でダイナミックレンジを大きくとれないこともあって、現在詳細に検討を行っている。

アセトンによる水素原子引き抜き反応を調べた。アセトンのみが吸収する励起レーザー光 (308 nm) を照射したところ、アセトン励起三重項の吸収の減衰にしたがって立ち上がる吸収が 440 nm 付近に現れた。メトキシベンゼンの 248 nm 光分解で得られたスペクトルと比較すると、440 nm 付近の吸収はよく一致する。しかし、600 nm よりも長波長側には新たな吸収の立ち上がりは観測されなかった。

以上のことから、フェノキシメチルラジカルのスペクトル同定と生成メカニズムについて報告する。

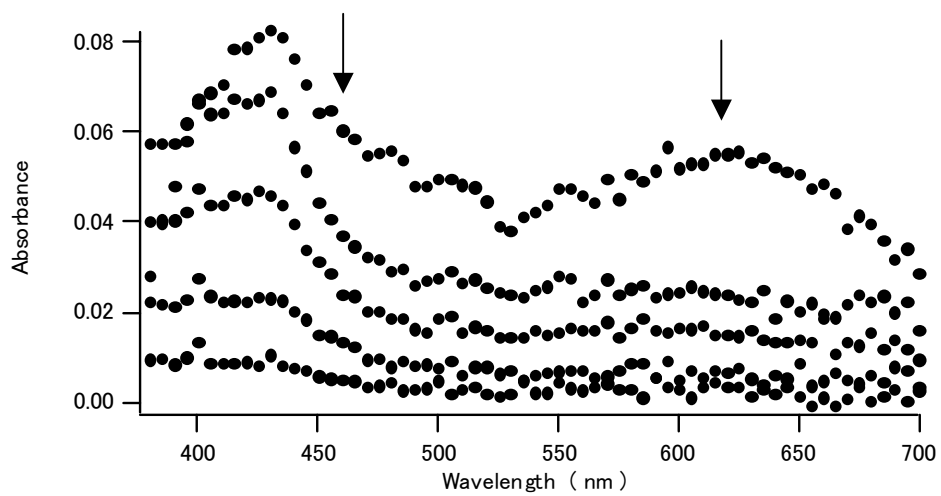


図 1

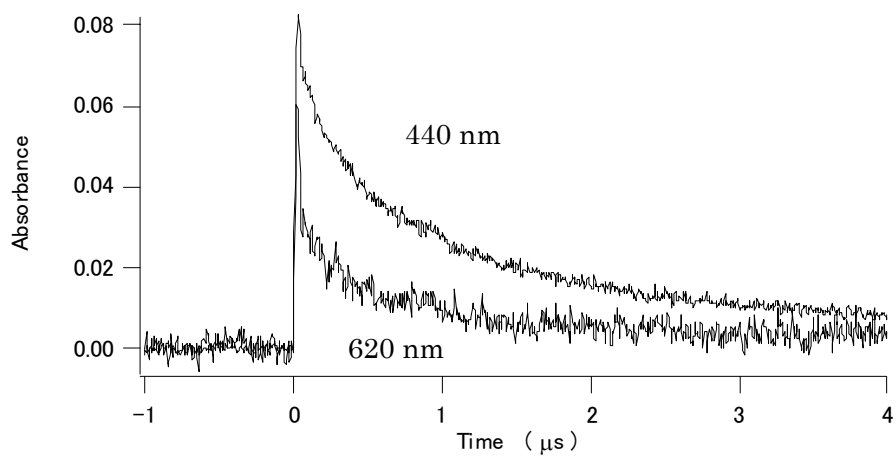


図 2

【参考文献】

- [1] 「フェノキシアルカンの光解離過程」 鈴木正、吉池滋、安藤まやか、市村禎二郎、光化学討論会 (岡山)、1999 年。