

o-,m-,p-フルオロフェノール・アンモニアクラスターの 励起状態水素移動反応

(東工大資源研¹, パリ南大², JST³, 首都大理⁴, 青学理工⁵)

○辻 典宏¹、石内 俊一^{1,3}, Dedonder-Lardeux Claude², Juvet Christophe²,
大極 光太⁵、橋本 健朗⁴、藤井 正明¹

【目的】フェノール・アンモニアクラスターは励起状態水素移動反応 $\text{PhOH}^*(\text{NH}_3)_n \rightarrow \text{PhO} \cdot + \cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ (ESHT: Excited State Hydrogen Transfer) を起こし、アンモニウムクラスターラジカル $\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ を生成する。この ESHT 反応は、理論から図 1 のような反応機構が提案されている [1]。モノマーの S_1 状態は $\pi\pi^*$ 状態だが、それよりも高エネルギー側に OH 結合に対して解離性の $\pi\sigma^*$ 状態が存在する。 $\pi\sigma^*$ 状態は、アンモニアのような極性溶媒の溶媒和により大きく安定化する。その結果 $\pi\pi^*$ 状態と avoided cross し、 S_1 状態が解離性のポテンシャルになる。従ってフェノール・アンモニアクラスターを S_1 に励起すると、まず $\pi\pi^*$ 状態が生成し、続いて $\pi\sigma^*$ 状態に転換することによって、OH 基のラジカル解裂が起こると考えられている。このモデルはフェノールのみならず、芳香族分子で OH 基や NH 基を有する全ての分子に適用できるため、従来の芳香族酸の光化学の解釈に大きな影響を及ぼす可能性がある。従って ESHT の有無を種々の試料分子に対して調べ、この現象とモデルの一般性を確かめることは極めて重要である。そこで、本研究はオルソ、メタ、パラフルオロフェノール・アンモニアクラスター ($o-,m-,p\text{-FPhOH}(\text{NH}_3)_n$) に着目し、フッ素置換基による $\pi\pi^*$ 状態の安定化の度合いを系統的に変えることにより、ESHT の反応に及ぼす影響を調べた。

【実験】2色共鳴多光子イオン化(REMPI: Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)分光法の原理図を図 2 に示す。FPhOH \cdot (NH₃)_n に励起光(ν_1)を照射する。次にクラスターの S_1 の寿命より十分長い遅延時間 (100ns) 後にイオン化光 (ν_2) を照射しイオンを検出する。フェノール・アンモニアクラスターの実験から ESHT 反応が起きると中性 $\cdot\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ が生じ、レーザーイオン化されたアンモニウムイオン $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ が検出されることがわかっている [2]。また特定のサイズの $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ をモニターしながら ν_1 を波長掃引すると、ESHT のアクションスペクトルが得られる。

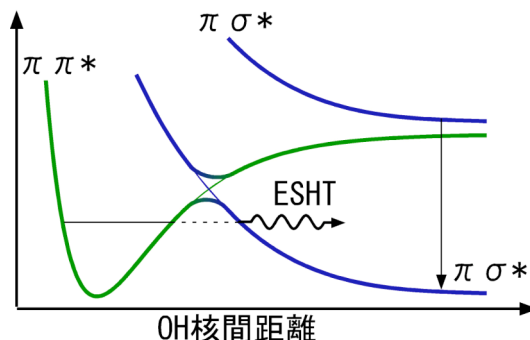


図1.ESHT反応の反応機構

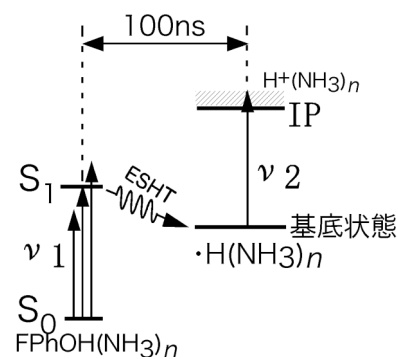


図2.原理図

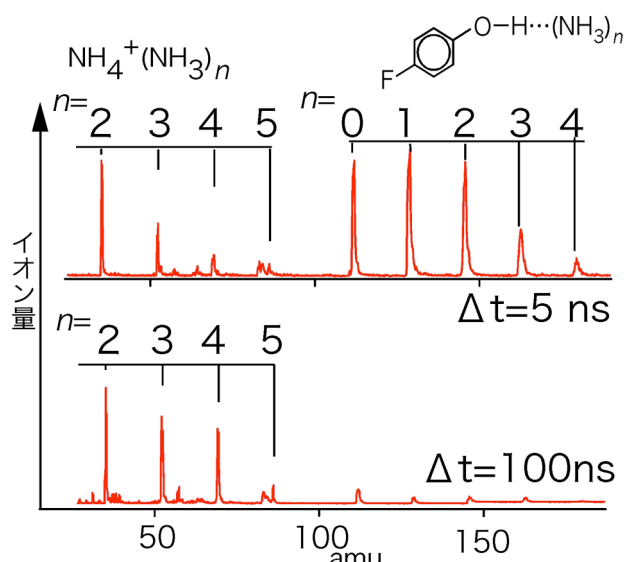


図3.質量スペクトル

【結果と考察】 図 3 に $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ に対する 2 色共鳴多光子イオン化質量スペクトルを示す。 ν_1 と ν_2 の間の遅延時間が 5ns の時は、 $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ イオンおよび $\text{NH}_4^+ (\text{NH}_3)_{n-1}$ イオンが共に検出される。一方遅延時間を 100ns にすると $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ イオンの強度は大幅に減少したが、水素付加アンモニアクラスターは同程度の強度で観測された。以上の結果より $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ に於いても S_1 から長寿命な $\cdot\text{NH}_4 (\text{NH}_3)_{n-1}$ の中性基底状態が生成し、ESHT 反応を起こしていると結論した。同様の結果が $o,m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ でも得られ ESHT 反応が起きると結論した。

図 4 に $o,m,p\text{-FPhOH}^+\cdot(\text{NH}_3)_2$ イオンをモニターしながら ν_1 を波長掃引して得た REMPI スペクトル(1:2)と反応生成物 $\text{NH}_4^+ (\text{NH}_3)_n$ をモニターしながら ν_1 を波長掃引したアクションスペクトル(0:2)を示す。 $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ は REMPI スペクトル (c) でもアクションスペクトル (d) でも同じ位置に明瞭なピークを示している。このことは、 $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ では ESHT 反応速度がイオン化速度に匹敵している事を意味する(図 5)。 $o\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の、REMPI スペクトル(a)は信号がほとんどが現れないのに対し、アクションスペクトル (b)ではブロードな信号が現れている。 $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の REMPI スペクトル (e) は構造は見えないが、アクションスペクトル (f) は鋭い振電構造を示している。従って、 $o,m,p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ のイオン化速度がだまかに同じと仮定するならば、 $m\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の ESHT 反応が最も遅いと考えられる。また $o\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ アクションスペクトル(b)のみブロードであるが、この原因が ESHT 反応によるものであるならば、 $o\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の反応速度は、 $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ より速いと考えられる。従って、 $p\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の場合、ESHT 反応速度は、 $m, p,$ そして $o\text{-FPhOH}\cdot(\text{NH}_3)_2$ の順番で速いと結論した。講演では $n=3,4$ のアクションスペクトルも議論する。

【考察文献】

- [1] A.L.Sobolewski et al. Phys.Chem.Chem.Phys 4,1093(2002), W.Domcke et al. Science 302.1693(2003)
 [2] G.Pino et al. Phys.Chem.Chem.Phys 2,893(2000), S.Ishiuchi et al. J. Chem.Phys 117, 7077(2002), S.Ishiuchi et al. J.Chem.Phys 117,7083(2002),K.Daigoku et al. J. Chem.Phys 119, 5149(2003)

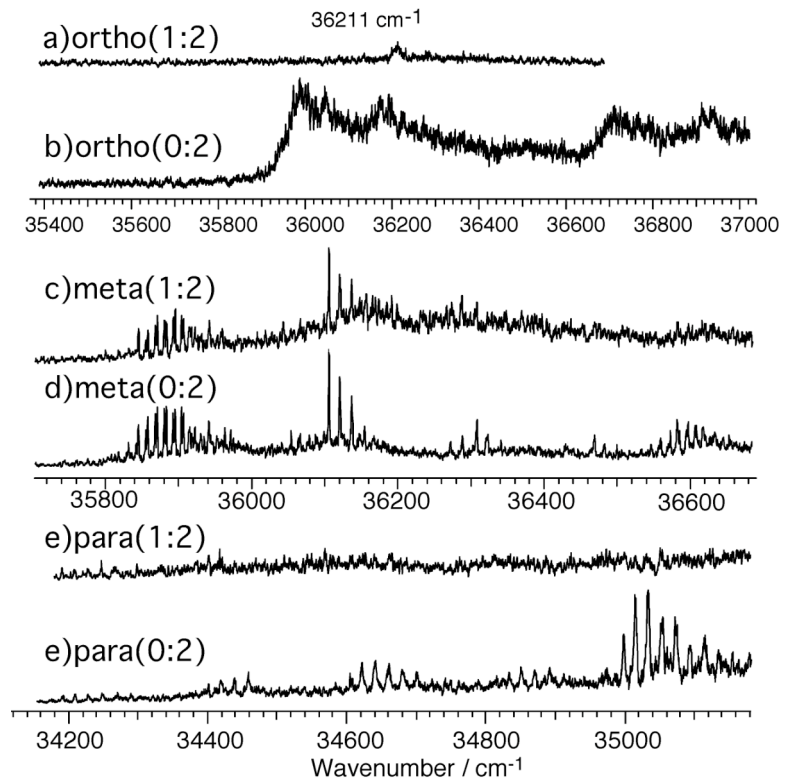


図4.o-,m-,p-フルオロフェノールアンモニア(1:2)クラスターのREMPI及びアクションスペクトル

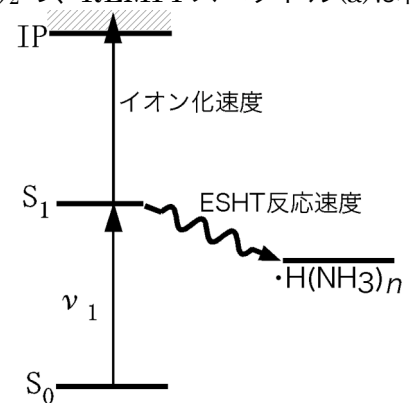


図5.イオン化速度とESHT反応速度の競合過程