

1B11

フェノール・クリプトンクラスターにおけるイオン化誘起異性化反応の観測
(東工大資源研¹・東工大統合研究院²) ○武田 朗宏¹ 宮崎 充彦² 酒井 誠¹
石内 俊一¹ 藤井 正明^{1,2}

【緒言】

弱い分子間力で構成された分子クラスターをイオン化すると、生成した電荷によってその分子構造が大きく変化する。例えば PhOH-Ar クラスターは中性では Ar がベンゼン環の上に位置する π 型が最安定構造であるが、カチオンでは Ar が OH 基と水素結合した H 型が最安定構造であることが明らかになった[1]。当研究室では中性基底状態で π 型構造の PhOH-Ar(1:2) クラスターを光イオン化し、ピコ秒 UV-UV-IR dip 分光法を用いてイオン化による H 型への異性化反応を実時間で観測することに成功した[2]。しかしなぜ PhOH-Ar(1:1) クラスターでは異性化反応は進行しないのか、などその反応メカニズムについて解明すべき点が数多く存在する。そこで本研究では、溶媒の分極率変化による異性化反応への影響を調べるため、分極率が Ar の 1.5 倍である Kr を用い、種々の IR-UV 二重共鳴分光法を適用して PhOH-Kr クラスターの構造及びイオン化誘起異性化反応について研究を行った。

【実験】

4 気圧の Kr で希釈した PhOH 蒸気を真空槽中に噴出して、超音速ジェットを形成した。ジェット中の PhOH-Kr クラスターに IR dip 分光法及び赤外解離分光法を適用し、 S_0 及びカチオンでの赤外スペクトルを測定した。IR dip 分

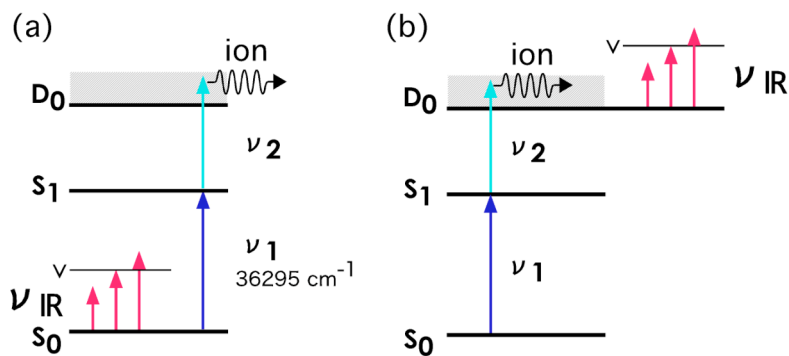


図 1 分光法原理図

光法及び赤外解離分光法の原理を図 1 (a) (b) に示す。IR dip 分光法では (1+1') REMPI 信号強度をモニターしながら、イオン化光よりも 20ns 前に波長可変赤外レーザー ν_{IR} を照射した。 ν_{IR} が PhOH-Kr クラスターの振動準位に共鳴すると、零振動準位のポピュレーションが減少するので、クラスターの赤外スペクトルをイオン量の dip として観測できる。赤外解離分光法は (1+1') REMPI 信号強度をモニターしながら波長可変赤外レーザー ν_{IR} を紫外光よりも 20ns 後に照射し波長掃引した。 ν_{IR} が PhOH-Kr クラスターカチオンの振動準位に共鳴すると、クラス

ターは振動前期解離するので、PhOH-Kr クラスタカチオン信号の減少もしくは PhOH モノマーカチオンのフラグメントの増大として観測できる。

【実験結果】

図 2 (a)に S_0 状態の PhOH-Kr に対する IR dip スペクトルを示す。PhOH モノマーと同じ 3657cm^{-1} に OH 伸縮振動が観測されていることから、Kr は OH 基と相互作用しておらず、ベンゼン環に結合した π 型構造であることがわかる。図 2(b)に PhOH-Kr クラスタカチオンの赤外スペクトルを示す。イオン化後の過剰エネルギーは 424cm^{-1} である。PhOH モノマーカチオンと同じ 3536cm^{-1} にシャープなバンドが観測されると同時に 3456cm^{-1} を中心としたブロードなバンドが観測された。シャープなバンドはモノマーと同じ振動数で観測されたので π 型構造と帰属した。 3456cm^{-1} のブロードなバンドは PhOH-Ar クラスタカチオンとの比較から Kr が OH 基に水素結合した H 型であると帰属した[1]。このことから PhOH-Kr クラスタカチオンでは PhOH-Ar クラスタカチオンとは異なり、(1:1)クラスタでもイオン化誘起異性化反応が進行していることが分かった。しかし π 型、H 型構造に対応する二つのバンドが同時に観測されたこと

は、カチオンでは少なくとも二つの異性体が共存していることを示唆する。そこで異性化反応の反応障壁を見積るために、イオン化光の波長を変え、生じるイオンの過剰エネルギーを変化させて赤外スペクトルを測定した(図 2(c)(d))。過剰エネルギーを 39cm^{-1} まで減少させたが、ほぼ同じスペクトルが得られた。この結果から反応障壁は極めて低いと考えられる。講演では反応障壁が低いことと異性体の共存など異性化反応のメカニズムについて議論する。

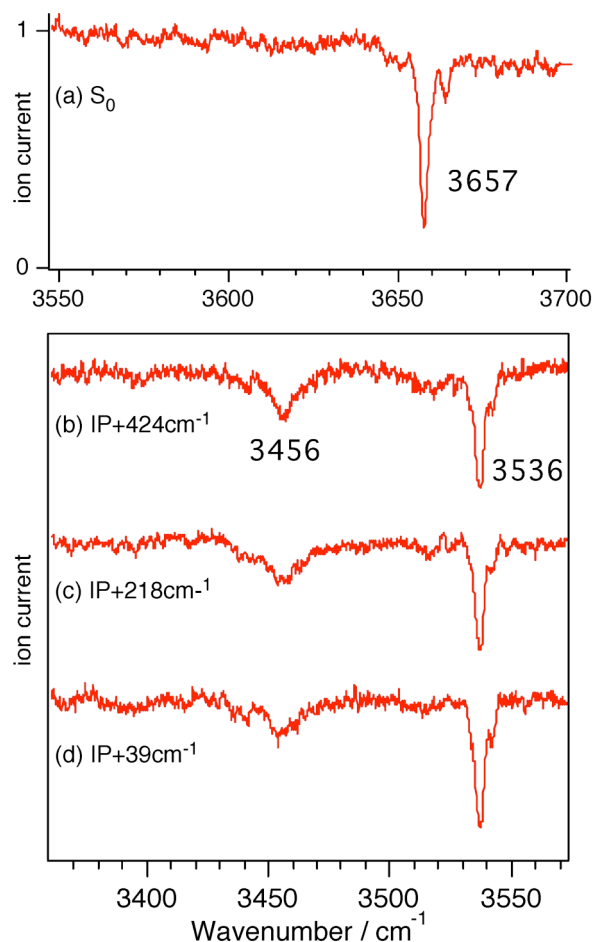


図 2 (a)PhOH-Kr の IR dip スペクトル
(b-d) PhOH⁺-Kr の赤外解離スペクトル

[1]N.Solcà and O.Dopfer, *Chem.Phys.Lett.* **325**, 354 (2000)

[2]S. Ishiuchi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6149 (2005)