

レゾルシノール・アルゴ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) ○服部 香織¹・宮崎 充彦²・武田 朗宏¹
酒井 誠¹・石内 俊一¹・藤井 正明^{1, 2}

【緒言】フェノール・Ar(1:2)クラスターは中性基底状態 S_0 では Ar が芳香環に結合した π 型構造である。我々はピコ秒 UV-IR dip 分光によりイオン化直後に Ar が OH 基に水素結合した H 型ヘイオン化直後に異性化することを明らかにした¹。本研究ではイオン化誘起異性化反応に及ぼす置換基効果を調べるために、フェノールのメタ位に OH 基を導入したレゾルシノール・Ar クラスターを取り上げた。レゾルシノールには図 1 に示すように OH の配向が異なる

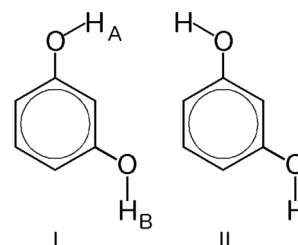


図1 レゾルシノールの構造

回転異性体の存在が知られている。そのため置換基効果として、電荷分布の変化の他に、非等価及び等価な2つの OH 基の存在による異性化反応の差異に興味を持たれる。クラスターの構造が π 型か H 型かは、OH 伸縮振動を測定することにより区別することができる。 π 型であればレゾルシノールモノマーとほぼ同じ振動数に、H 型であれば水素結合により低波数側にシフトした OH 伸縮振動が観測されるはずである。そこで本研究ではレゾルシノール・Ar(1:1)、(1:2) クラスターに対して、IR-UV 及び UV-IR 多重共鳴分光法を適用して OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、イオン化誘起異性化反応の有無を検証したので報告する。

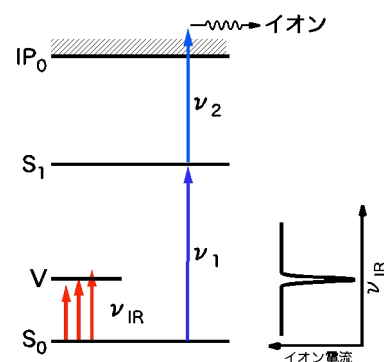


図2 中性基底状態のIR dip 分光法の原理

【実験】図 2 に中性基底状態の IR dip 分光法の原理を示す。

第 1 の紫外レーザー ν_1 で特定のサイズのクラスターを S_1 に励起し、続いて第 2 の紫外レーザー ν_2 でイオン化する ((1+1')REMPI 法)。イオン量をモニターしながら、 ν_1 を照射する前に波長可変赤外レーザー ν_{IR} を照射し波長掃引する。 ν_{IR} が振動遷移に共鳴すると、分子は振動励起されイオン量が減少する。したがって振動遷移を dip として観測することができる。

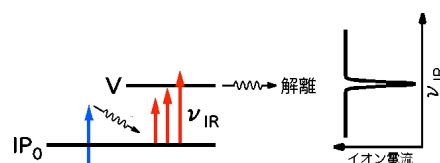


図3 カチオン状態のIR dip 分光法の原理

図 3 にカチオン状態の IR dip 分光法の原理を示す。

((1+1')REMPI 法で特定のサイズのクラスターをイオン化し、イオン量をモニターする。 ν_2 照射後に波長可変赤外レーザー ν_{IR} を照射し波長掃引する。 ν_{IR} がクラスターイオンの振動遷移に共鳴すると、クラスターは振動前期解離し、モニターしているイオン量が減少するので、クラスターカチオンの振動遷移をイオン量の dip として観測できる。

Ar と 107°C に加熱したレゾルシノール蒸気の混合気体を真空槽中に噴射し、スキマーで超音速分子線に切り出した後、赤外レーザー、紫外レーザーを照射した。生成したカチオンを飛行時間型質量分析器で質量選別し、Daly 検出器で検出した。

【結果・考察】 図4に中性基底状態におけるレゾルシノール・Ar(1:1)、(1:2)クラスターのIR dip スペクトルを示す。レゾルシノールの異性体IにArが付着した(1:1)-I及び(1:2)-Iクラスターでは、 3656cm^{-1} にOH伸縮振動が観測された。Gerhardsらによって報告されたレゾルシノールモノマーのOH伸縮振動と一致しており²、(1:1)-I及び(1:2)-Iクラスターは中性基底状態で π 型構造であると決定した。レゾルシノールの異性体IIにArが付着した(1:1)-II及び(1:2)-IIクラスターにおいても、 3656cm^{-1} にバンドが観測され、同様に π 型構造であると決定した。

図5にレゾルシノール・ArクラスターカチオンのIR dip スペクトルを示す。(1:1)-Iでは、 3570 及び 3582cm^{-1} に2つのシャープなバンドが観測された。これはGerhardsらによって報告されたレゾルシノールモノマーカチオンのOH伸縮振動と一致しており²、 π 型構造であることがわかった。(1:1)-IIでは、 3576cm^{-1} にバンドが観測され、(1:1)-Iと同様に π 型構造であると決定した。(1:2)-Iでは、 3571 、 3583cm^{-1} に2つのシャープなバンドと、 3532cm^{-1} を中心にブロードなバンドが観測された。フェノール・Ar(1:2)クラスターカチオンでは、H型のOH伸縮振動

は π 型のOH伸縮振動よりも 70cm^{-1}

レッドシフトした位置に観測されている¹。このことから、 3571 、及び

3683cm^{-1} のバンドは π 型のOH伸縮振動と帰属し、 π 型よりも低波数側に現れている

3532cm^{-1} のバンドをH型、 3571 、及び

3683cm^{-1} のバンドは π 型のOH伸縮振動と帰属した。同様に(1:2)-IIにおいても、 3534 、及び 3577cm^{-1} にバンドが観測され、それぞれH型及び π 型のOH伸縮振動であると帰属した。

レゾルシノール・Ar(1:1)クラスターは、中性基底状態、カチオン状態共に π 型であり、(1:2)クラスターにおいては、中性基底状態では π 型、カチオン状態ではH型の存在を見いだすことができた。これによりレゾルシノール・Ar(1:2)クラスターでのイオン化誘起異性化反応の存在を初めて明らかにした。講演ではイオン化誘起異性化反応の異性体依存性やフェノール・Arクラスターとの比較についても論じる予定である。

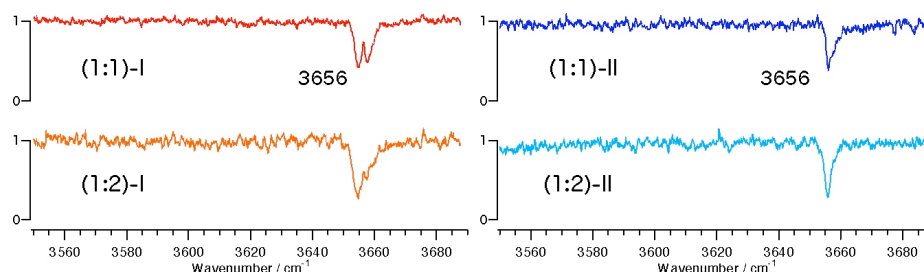


図4 中性基底状態におけるレゾルシノール・ArクラスターのIR dipスペクトル

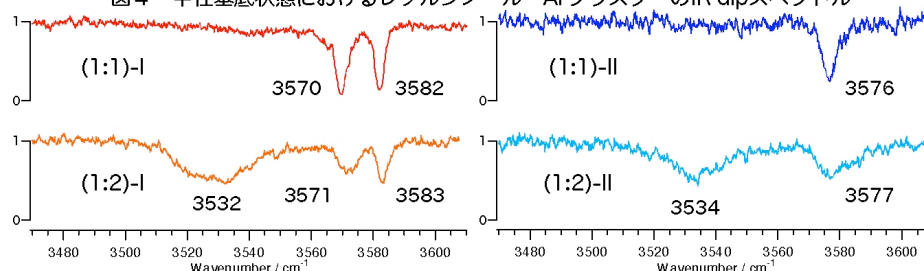


図5 レゾルシノール・ArクラスターカチオンのIR dipスペクトル

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

[2]M. Gerhards et al., *Chem. Phys. Lett.*, **297**, 515 (1998)