

# 1P030

## ベンゾフェノンラジカルアニオンに対する溶媒効果の気相光電子脱離分光による検証

(東北大院理) ○八木 泉, 前山 俊彦, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

【序】 ベンゾフェノン (BP) は凝集相における電子移動反応の際に電子受容体として振る舞い、そのラジカルアニオン状態 ( $\text{BP}^-$ ) の物理的および化学的性質に関して多くの研究がなされている。特に、近赤外~可視に現れる第一電子吸収帯がプロトン性溶媒中で、水素結合形成により大きく高エネルギー側にシフトする現象は、1966 年の Shida らの報告 [1] 以来今日に至るまで注目され続けている [2]。しかし、溶媒分子が  $\text{BP}^-$  の電子状態にどのような影響を与えているかは、これまでの凝集相を対象とした実験からでは直接引き出すことができなかった。本研究では、気相中に孤立した  $\text{BP}^-$  の溶媒和クラスターを対象とした分光実験を通じて、 $\text{BP}^-$  の電子状態に対する溶媒和効果を分子レベルで解明することを目的とし、その第一段階として吸収スペクトルに相当する電子脱離効率スペクトルを測定した。

【実験】 超音速ジェット中に生じた中性クラスターに電子付着させ、クラスター負イオンを生成させた。これを高電圧パルスで飛行時間型質量分析器に導き、目的のイオン種が光励起領域に到達するタイミングに同期させて、OPO により発生させた近赤外~可視光を照射した。光励起した負イオンから放出される電子を、パルス電場で近傍に配置された MCP に効率的に取り込むことにより、電子脱離効率スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 1 にベンゾフェノンラジカルアニオン-メタノールクラスター [ $\text{BP}^-(\text{MeOH})_n$  ( $n=0-3$ )] の電子脱離効率スペクトルを示す。これらのスペクトルに現れる幅広い吸収帯は、負イオンの電子励起状態を経由した自動脱離によるものであり、直接脱離による小さなバックグラウンドを伴っている。単体では 0.8 eV から立ち上がる幅広い吸収帯が観測された。  $n=1$  では単体に比べ、バンドの立ち上がりが高エネルギー側へシフトして 1.2 eV となっている。  $n=2, 3$  においても、メタノールの増加に伴い、更なるバンドの立ち上がりのシフトが観測されたが、 $n=2$  と  $n=3$  の間では、変化がほとんど見られない。

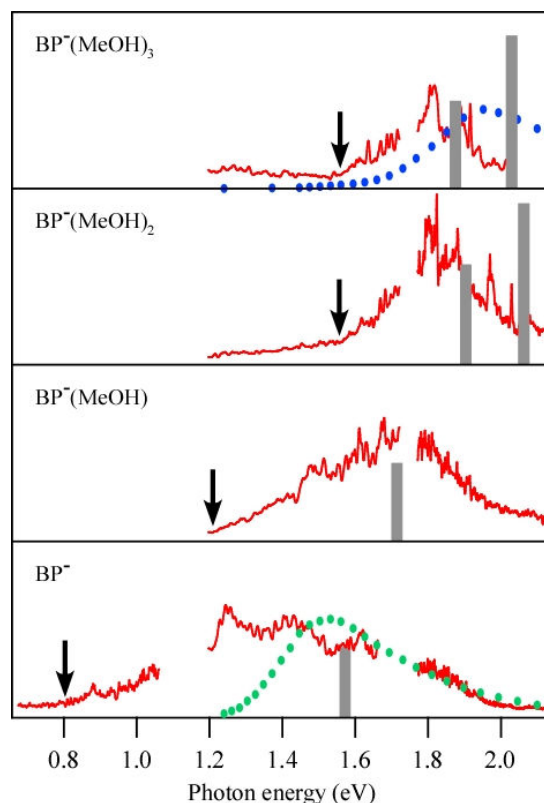


図 1.  $\text{BP}^-(\text{MeOH})_n$  ( $n=0-3$ ) の吸収スペクトル

Ichikawa らはエタノールと 2-メチルテトラヒドロフラン (2-MTHF) の混合溶媒中における  $\text{BP}^-$  の吸収スペクトルを測定し、エタノール濃度が高くなるにつれ、吸収のピークが高エネルギー側にシフトすることを報告している [3]。図 1 中に、2-MTHF 溶媒中とエタノール中のスペクトル (点線) を、それぞれ  $n=0$  と  $n=3$  の電子脱離スペクトルに重ねて表示した。極性溶媒である 2-MTHF 中での吸収帯の位置は、気相の単体と比べてすでに 0.4 eV ほどシフトしている。一方、エタノール中での吸収帯は  $\text{BP}^- (\text{MeOH})_2$  のスペクトルから約 0.1 eV しかシフトしていないことがわかる。これは、凝集相においても 2 個のアルコール分子の溶媒和によって  $\text{BP}^-$  の電子遷移エネルギーのシフトが生じていることを示唆する結果である。

図 2 に DFT 計算 (B3LYP/6-31+G\*\*) によって得られた安定構造を示す。  $n=1, 2$  では、メタノール分子の水素原子がベンゾフェノンのカルボニル基に配位し、水素結合を形成している。  $n=3$  では 2 つのメタノール分子がカルボニル基に配位し、残りの 1 つは、カルボニル基に配位している別のメタノール分子の酸素原子との間に水素結合を形成している。また、TDDFT 計算 (B3LYP/6-31+G\*\*) を行い、  $\text{BP}^- (\text{MeOH})_n$  の電子遷移エネルギーを求めた。

図 1 中の棒グラフは計算によって得られたエネルギー値を示す。これらの遷移は、電子基底状態でカルボニル基に局在している余剰電子が 2 つのベンゼン環側に移動する

CT 遷移と帰属される。計算値は実際の遷移エネルギーよりもやや高めの結果を与えるが、溶媒和による高エネルギーシフトの傾向は再現している。アルコール分子との水素結合形成によりカルボニル基側の SOMO (singly occupied molecular orbital) のエネルギーが低下し、基底状態が安定化するのに対して、ベンゼン環側の  $\pi^*$  軌道への影響は小さく、励起状態のエネルギーは変化しないと考えられる。そして、このことに起因して、電子遷移エネルギーの高エネルギーシフトが起こると推察される。基底状態の水素結合による安定化を実験的に確認するには、光電子スペクトルとの比較が不可欠であるので、現在動作試験段階にある光電子分光装置を用いた実験を進めていく予定である。

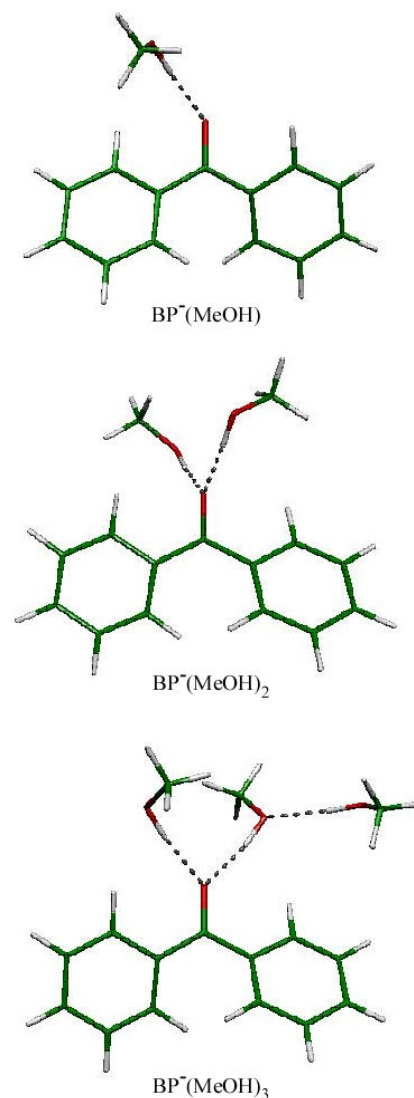


図 2. DFT計算によって得られた安定構造

[1] T. Shida and W. Hamil, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3683 (1966).

[2] X. Zhang and C. D. Jonah, *J. Phys. Chem.* **100**, 7042 (1996).

[3] T. Ichikawa, Y. Ishikawa and H. Yoshida, *J. Phys. Chem.* **92**, 508 (1988).