

1P084

水中におけるトリフルオロメチルフェノール類の 励起状態プロトン解離反応

(群馬大工) 金子 茂夫, 吉原 利忠, 飛田 成史

【序論】

水中におけるフェノールの励起状態の酸性度は, 基底状態と比較して増加することが知られている[1]。しかし, 水中におけるフェノールの励起状態プロトン解離反応を時間分解分光法を用いて直接観測した報告例は見られない。一方, 電子吸引性基であるトリフルオロメチル基を置換したフェノール類は, フェノールに比べて基底状態および励起状態の酸性度がより強くなると考えられる。そこで本研究では, ピコ秒時間分解けい光分光法を用いて水中におけるトリフルオロメチルフェノール類の励起状態プロトン解離反応の直接観測を行うことを目的として研究を行った。

【実験】

フェノール(PhOH: WAKO)は, 真空昇華したものを用いた。*o*-トリフルオロメチルフェノール(*o*-CF₃OH: WAKO)と *p*-トリフルオロメチルフェノール(*p*-CF₃OH: WAKO)は, 真空昇華したものを用いた。*m*-トリフルオロメチルフェノール(*m*-CF₃OH: Acros)は, 減圧蒸留したものを用いた。

ピコ秒けい光寿命測定には, 励起光源としてダイオードレーザー(Spectra-Physics, Millennia V; 532 nm; 4.5W)励起モードロックチタンサファイアレーザー(Spectra-Physics, Tsunami; 800 nm; 82MHz; FWHM~ 70fs)の第三高調波(266 nm; 4MHz; FWHM~ 250fs)を用いた。検出器としてマイクロチャンネル式光電子増倍管(MCP-PMT)を用い, 時間相関単一光子計数法に基づき測定した。

【結果及び考察】

Fig. 1 に, H₂O 中における PhOH, *o*-CF₃OH, *m*-CF₃OH, *p*-CF₃OH の吸収, けい光スペクトルを示す。*o*-CF₃OH のけい光スペクトルは二重けい光を示した。この長波長側のけい光の励起スペクトルは, *o*-CF₃OH の吸収スペクトルと一致した。また, *o*-CF₃OH の長波長側のけい光は, *o*-CF₃OH のプロトン解離体(*o*-CF₃O⁻)のけい光とほぼ一致した。このことから, *o*-CF₃OH の励起状態はプロトン解離反応が起こっていることが分かった。一方, *m*-CF₃OH のけい光スペクトルも, *o*-CF₃OH と同様に二重けい光を示した。この長波長側のけい光の励起スペクトルは, *m*-CF₃OH の吸収スペクトルと一致し, *m*-CF₃OH のプロトン解離体(*m*-CF₃O⁻)のけい光とほぼ一致した。このことから, *m*-CF₃OH においても *o*-CF₃OH と同様に励起状態でプロト

ン解離反応が起こっていることが分かった。一方、*p*-CF₃OH のけい光スペクトルについては、明確な二重けい光は観測されなかった。

Fig. 2 に、H₂O 中における *o*-CF₃OH のけい光の立ち上がり減衰曲線を示す。短波長側(300nm)をモニターすることで、けい光の減衰(360ps)が観測された。また、長波長側(350nm)をモニターすることで、けい光の立ち上がり(240ps)とけい光減衰(400ps)が観測された。ここで、短波長側におけるけい光減衰(360ps)と長波長側におけるけい光の立ち上がりの時定数(240ps)は一致しなかった。

そこで、pH13 の塩基性条件下においてプロトン解離体である *o*-CF₃O⁻ のけい光寿命を測定したところ、260ps という値が得られた。この値は、*o*-CF₃OH を長波長側でモニターしたときに得られた立ち上がりの時定数(240ps)とほぼ一致した。このことから、*o*-CF₃OH において長波長側で観測されたけい光の立ち上がり時間は、*o*-CF₃O⁻ の励起寿命によって支配されていることがわかった。従って、*o*-CF₃OH の励起状態プロトン解離反応は 360ps の時定数で起きていると結論付けられた。

m-CF₃OH についても *o*-CF₃OH と同様に時間分解けい光分光測定を行った。その結果、*m*-CF₃OH は H₂O 中において励起状態プロトン解離反応が 750ps の時定数で起きていることがわかった。また、pH 13 の塩基性条件下において、プロトン解離体である *m*-CF₃O⁻ のけい光寿命は 450ps であった。

一方、*p*-CF₃OH についても時間分解けい光分光測定を行った。短波長側(300nm)をモニターすることで、けい光の減衰(1.7ns)が観測された。また、長波長側(370nm)をモニターすることで、けい光の立ち上がり(300ps)とけい光減衰(1.7ns)が観測された。また、pH 13 の塩基性条件下において、プロトン解離体である *p*-CF₃O⁻ のけい光寿命は 30ps であった。ここで、*p*-CF₃OH の立ち上がり寿命(300ps)と *p*-CF₃O⁻ のけい光寿命(30ps)の明確な一致は、見られなかった。

【参考文献】

[1] E. L. Wehry and L. B. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4234 (1965).

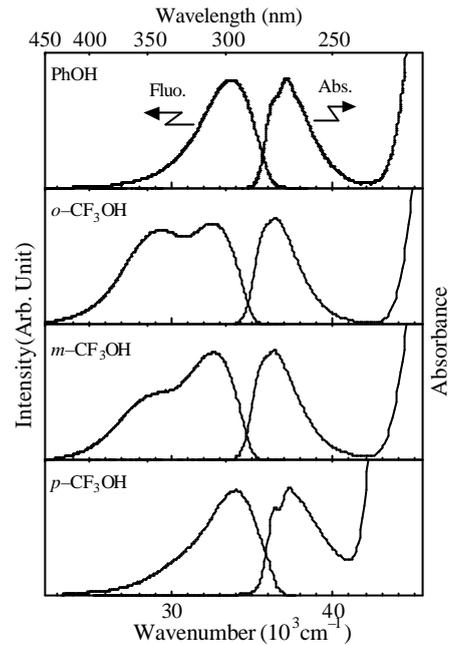


Figure 1 Absorption and fluorescence spectra of PhOH, *o*-CF₃OH, *m*-CF₃OH and *p*-CF₃OH in H₂O at 298K.

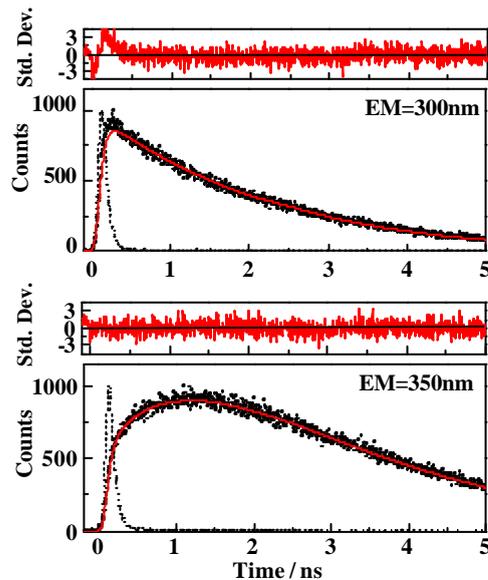


Figure 2 Fluorescence rise and decay curves of *o*-CF₃OH in H₂O at 298K.