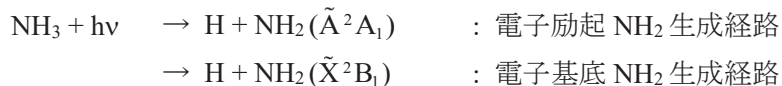


**Dynamics Study on Ultraviolet Photodissociation of Aliphatic Amines based on Ammonia Photochemistry**

(アンモニア光化学に基づく脂肪族アミンの光解離反応動力学研究)

理学研究科化学専攻 反応物理化学研究室  
鬼塚 侑樹

脂肪族アミンは、 $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  分子構造(R は脂肪族置換基)を持つアンモニア( $\text{NH}_3$ )誘導体の総称である。R の多様性ゆえに多くの分子種が存在するが、すべての脂肪族アミンの光吸収は、窒素上の非共有電子が  $3s$  Rydberg 軌道に励起した共通の  $n_{\text{N}}3s$  状態への遷移として記述される。光励起後の化学反応はポテンシャルエネルギー曲面(Potential energy surface: PES)に支配されるため、共通の  $n_{\text{N}}3s$ PES における脂肪族アミンの光化学反応のベンチマークとして  $\text{NH}_3$  光化学が広く研究されてきた。アンモニアの電子励起状態 PES は、電子基底状態 PES とのポテンシャル交差で特徴付けられる。この交差領域において光励起後の N-H 結合解離反応経路が分岐し、異なる電子状態の  $\text{NH}_2$  を生成することが知られている<sup>1</sup>。



$\text{NH}_3$  の H を最も単純な置換基である  $\text{CH}_3$  基で置換したメチルアミン( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )、ジメチルアミン( $\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、トリメチルアミン( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ )の紫外吸収帯(図 1)は  $\text{CH}_3$  置換とともに吸収帯の構造が変化しており、 $\text{CH}_3$  置換が光解離ダイナミクスに影響することを示している。これら 3 種の  $\text{CH}_3$  置換アミンの光化学反応の理解は、アンモニアからアミンへの展開の第一歩として位置づけられるため、統一的なアミン光化学の理解に重要である。そこで本研究では、分子内に  $\text{NH}_3$  と等価な N-H 結合と N- $\text{CH}_3$  結合を持つ  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  および、N- $\text{CH}_3$  結合のみで構成される  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  の光解離ダイナミクスの解明を行った。

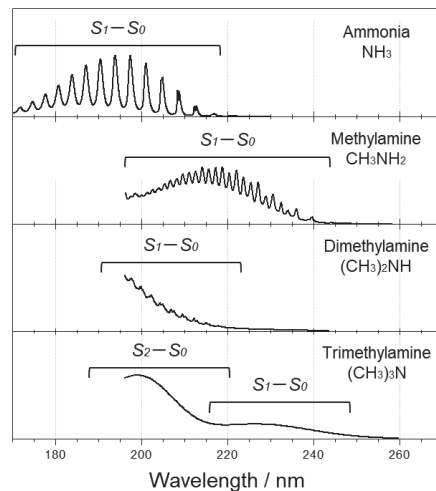


図 1. アンモニアと  $\text{CH}_3$  置換体の紫外吸収スペクトル

解離に至る分子構造の変化は、生成物の電子・振動・回転状態分布およびエネルギー分配に反映されるため、解離機構の同定にはこれらの測定が不可欠である。本研究では、共鳴多光子イオン化法による解離生成物の状態分布測定および、量子状態を選別した光イオン化散乱分布画像観測法による解離生成物へのエネルギー分配の決定を行った。

**1. メチルアミン( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )の電子状態分岐ダイナミクス**

$\text{CH}_3\text{NH}_2$  の N-C 結合解離座標( $\text{CH}_3\text{NH}_2 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2$ )に沿った第一電子励起状態( $S_1$ )PES は、 $\text{NH}_3$  と同様に基底状態とのポテンシャル交差で特徴付けられる<sup>2</sup>。しかし、生成する  $\text{NH}_2$  ラジカルの電子状態は決定されておらず、N-C 結合解離における電子状態分岐は未解明である。そこで、発光分光法を用いた電子励起  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の分散蛍光スペクトル(図2)を測定し、電子状態分岐( $\rightarrow \text{CH}_3 + \text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1) / \text{CH}_3 + \text{NH}_2(\tilde{X}^2B_1)$ )を裏付けた。さらに、N-C 結合解離が、 $\text{NH}_3$  とは異なり、光励起された  $S_1$  状態から電子基底  $S_0$  状態への内部転換の後に進行すること明らかにした<sup>3</sup>。

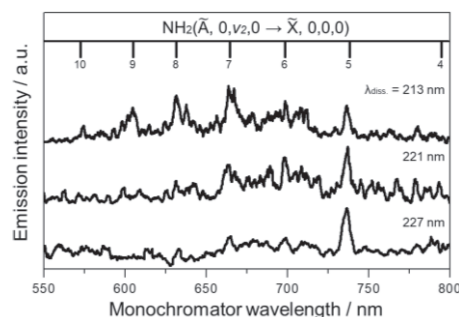


図2. 213 nm, 221 nm, 227 nm 光解離で生成した  $\text{NH}_2(\tilde{A}^2A_1)$  の分散蛍光スペクトル

## 2. トリメチルアミン( $\text{TMA}, (\text{CH}_3)_3\text{N}$ )の光解離機構における励起エネルギー依存性

TMA の吸収スペクトルは、 $S_2-S_0$  と  $S_1-S_0$  バンドが部分的に重なっている(図1)。TMA を  $S_2$  状態に励起した場合は、 $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換と N-C 結合解離( $\rightarrow \text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{N}$ )が起こり<sup>4,5</sup>、 $S_1$  状態に励起すると輻射緩和が起こる<sup>6</sup>。輻射緩和の発光量子収率は励起エネルギーの増加に伴い、著しく低下する。しかし、解離・内部転換の励起エネルギー依存性については未解明であるため、発光量子収率の励起エネルギー依存性の理由は説明されていない。そこで、本研究では紫外吸収帯にわたって、生成  $\text{CH}_3$  ラジカルの終状態分布および解離収率の励起エネルギー依存性を測定した。測定した解離収率スペクトル(図3)は、励起エネルギーの低下に伴って TMA の励起状態ダイナミクスが解離から輻射緩和にスイッチングすることを示している。このスイッチングは、反応障壁で説明され、解離収率のしきい値から障壁の高さを  $510 \text{ kJ/mol}$  と実験的に決定した。TMA の N-C 結合解離は、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$  の N-C 結合解離とは大きく異なり、 $S_2 \rightarrow S_1$  内部転換の後に  $S_1$  状態で解離することを明らかにした<sup>7</sup>。

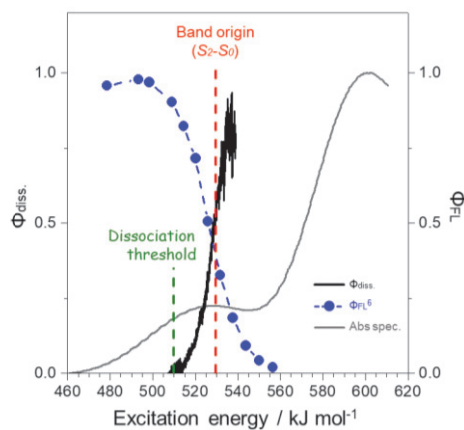


図3. 解離収率スペクトル(黒), 発光量子収率(青)<sup>6</sup>, TMA の紫外吸収スペクトル(灰色)

### 参考文献

1. M. N. R. Ashfold *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1218 (2010).
2. H. Xiao *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 5757 (2013).
3. Y. Onitsuka *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **120**, 8584 (2016).
4. J. D. Cardoza *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 10736 (2008).
5. N. R. Forde *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 3088 (2000).
6. Y. Matsumi and K. Obi, *Chem. Phys.* **49**, 87 (1980).
7. Y. Onitsuka *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **716**, 28 (2019).