

令和元年6月12日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02157

研究課題名(和文) 電子・核運動共役測定による水素・プロトン移動反応中の電子デカップリング効果の解明

研究課題名(英文) Understanding the electron-proton decoupling effect in the hydrogen/proton transfer reaction by electron-nucleus conjugated measurements

研究代表者

藤井 正明 (Fujii, Masaaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：60181319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,620,000円

研究成果の概要(和文)：気相溶媒和クラスターのフェムト秒時間分解紫外近赤外紫外分光装置を開発し、フェノール(アンモニア)₅クラスターにおける励起状態水素移動反応メカニズムの研究を行った。反応ダイナミクスは、350 fs程度の電子移動と20 ps程度のプロトン移動反応と100倍以上の速度差がある二つの過程に分かれることがわかった。水素原子の移動反応であるにもかかわらず、電子と水素原子核の移動は全く異なる時間スケールで進行するデカップリングがあることを明らかにした。そのメカニズムには電荷分離状態が関与しており、溶媒和の程度によりデカップリングの程度に大きな変化が生じることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最も単純な原子である水素原子あるいはその原子核であるプロトンの移動メカニズムは、細胞活動から燃料電池の作用メカニズムまで幅広い分野で重要である。本研究では、電子励起状態での水素移動反応において、水素原子の移動が原子核と電子に分かれて進行する場があることを示した。またその原因には、溶媒和の程度や複数の電子状態の関与があることを明らかにした。これらの結果は、様々な反応における反応機構を考える上で重要な基礎となる。

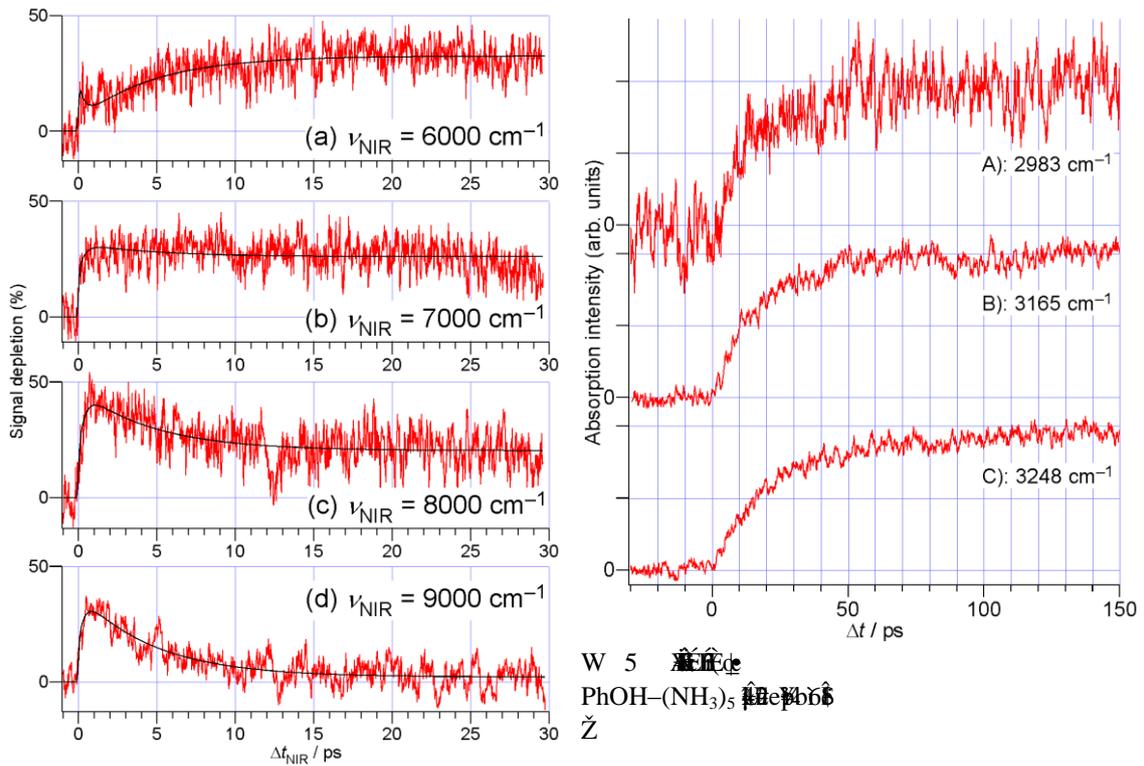
研究成果の概要(英文)：In this project, a femtosecond time-resolved near infrared-ultraviolet spectroscopy on gas phase solvated clusters was developed, and this method was applied to the phenol-(ammonia)₅ cluster to investigate the mechanism of the excited-state hydrogen transfer reaction.

The reaction dynamics was composed of an electron transfer with ca. 350 fs and a proton transfer with ca. 20 ps. This result means that the electron and the proton transfer processes proceeds in totally different time-scales, i.e. there is decoupling between the electron and the proton though this reaction is a hydrogen transfer reaction.

The decoupling mechanism stems from a strong coupling of the pi-sigma* state with a charge-separated state. Solvation strongly affects the stability of the charge separated state and also changes the degree of the decoupling.

研究分野：物理化学

キーワード：励起状態ダイナミクス 励起状態水素移動反応 溶媒和クラスター



W 4
PhOH-(NH₃)₅

~200 fs [$\pi\pi^*$]

ESHT $\sim 20 \text{ ps}$

PhOH-(NH₃)₅ $\sim 350 \text{ fs}$

10-20 ps 100

Aix Marseille C. Jouvot M5

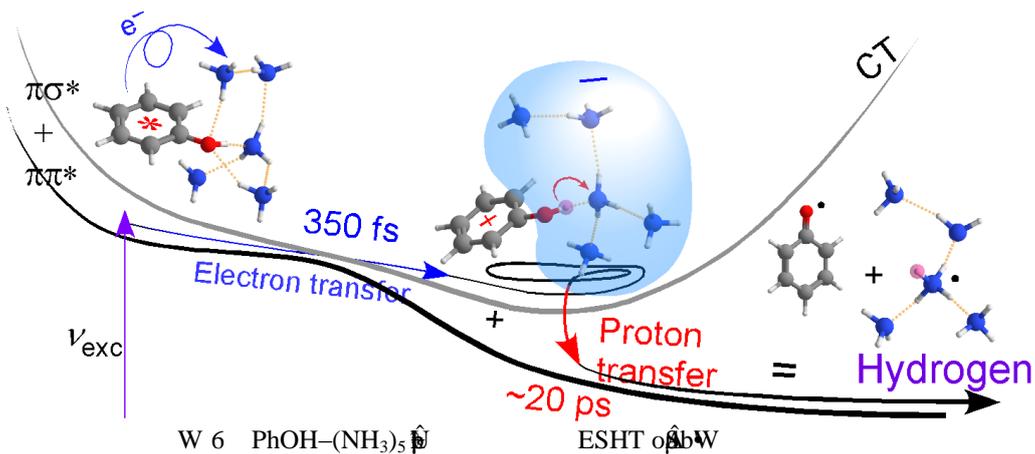
RI-CC 2

PhOH-(NH₃)₅ $\sim 350 \text{ fs}$ & 10-20

PhOH-(NH₃)₃

ESHT $\sim 20 \text{ ps}$

ESHT $\sim 20 \text{ ps}$



4-37 (0))_k ESHT oÂ
 Lu64AKZ06Q
 Subsgbo+7AS/b S₁gâQ 7
 ps ~1 ns knz G \ @% } € X • Gbjc7Es
 OH b8NaLE@ ππ*gÂ πσ*gâ)
 Subt€ Z 8• : & Cat-(NH₃)_n>
 b ESHT 30*ms QVS
 Cat-(NH₃)_n ESHT 30 n = 1 48 1/17 ps⁻¹\
 WSM% n = 3 1/8 ps⁻¹ WS@ 18GWS
 PhOH-(NH₃)_n Py
 # OH OH b8NaLE ππ*-πσ*gâ)
 j)*(bgG*GWS
 rS Cat-(NH₃)_n n = 2, ≥4Z ESHT oÂ o \ ‡] 0
 Ge H(NH₃)₂ 5k 0ZKr:GMI
 87bGKZ n ≥ 4 bAWSCW
 88âA382sgâ)
 b

- 3 e ...
 3e 15 b
- 1) M. Miyazaki, N. Washio, and M. Fujii, "Electron-proton transfer mechanism of excited-state hydrogen transfer in phenol-(NH₃)_n (n=5) studied by delayed ionization detected femtosecond time-resolved NIR spectroscopy", *Chem. Phys.* **515**, 580 (2018). 1w
 - 2) M. Miyazaki, R. Ohara, C. Dedonder, C. Jouvét, and M. Fujii, "Electron-proton transfer mechanism of excited-state hydrogen transfer in phenol-(NH₃)_n (n = 3 and 5)", *Chem. Eur. J.* **24**, 881 (2018). 1w
 - 3) M. Miyazaki, R. Ohara, K. Daigoku, K. Hashimoto, J. R. Woodward, C. Dedonder, C. Jouvét, and M. Fujii, "Electron-Proton Decoupling in Excited State Hydrogen Atom Transfer in the Gas Phase", *Angew. Chem. Int. ed.* **54**, 15089 (2015). 1w

3 b

- 1) >j..... () G 11 = 3P011 2017° 9
- 2) > î.....j..... () G 97 3B3-39 2017° 3 v 18
- 3) W 5 () 2 10 3P004 2016° 9 v 15

W 0 b

81 0 b

0 b

8

6

<http://www.csd.res.titech.ac.jp/index.html>

<http://www.res.titech.ac.jp/news/research/>

4> 29)*

(1)2(*

2(8 ≡ j

8 Mitsuhiko Miyazaki

8 8

8 8

8 M

□ 8□ 00378598

(2)2* *

2 8

8

8 ↓ % c 2* b 8 \ 2i 8 8M % b x 28 b 8. _

8 \ b 03... _ ö 8 28 _ 6 M 8 x 2i c 28 _ M