

IR dip 分光法による 4-アミノベンズニトリル・水 1:1 クラスターの 光イオン化誘起水分子マイグレーションの観測

(東工大資源研¹、ベルリン工科大²) 中村崇志¹・宮崎充彦¹・石内俊一¹・Otto Dopfer²・藤井正明¹

Observation of photoionization induced water migration of 4-Aminobenzonitrile-(H₂O)₁ cluster by using IR dip spectroscopy

(Chemical Resources Lab. Tokyo Tech.¹, Technische Universität Berlin²) Takashi Nakamura¹,
Mitsuhiko Miyazaki¹, Shun-ichi Ishiuchi¹, Otto Dopfer², Masaaki Fujii¹

【背景】近年種々の分子クラスターについて研究されてきた光イオン化誘起異性化反応は、凝縮相における溶媒再配向などの溶媒和ダイナミクスの微視的なモデルとみなすことができる。例えばフェノール・アルゴン 1:2 クラスターでは、アルゴンは光イオン化によって芳香環の上からヒドロキシ基へと移動する[1]。この反応はファンデルワールス力と水素結合の相対強度の変化によって進行する。最近ではより一般的な溶媒である水についても、アセトアニリド・水クラスターにおいて、光イオン化による水分子の移動が報告された[2]。この系では水分子がカルボニル基からアミノ基へ移動する。しかしこのような反応が観測される系の数は依然限られており、クラスターを用いたダイナミクスの研究を進めるためには、より多くの事例の発見が求められる。

そこで本研究では、競合する水素結合サイトであるアミノ基、シアノ基をもつ 4-アミノベンズニトリル・水 1:1 クラスター (4ABN-W) に注目した。Sakota らは 4ABN-W の赤外スペクトルを測定し、中性状態については水がそれぞれ 4ABN のアミノ基、シアノ基に結合した NH₂ ドナー異性体 (4ABN(NH)-W)、CN サイド異性体 (4ABN(CN)-W) が共存することを明らかにしている[3]。さらにイオン状態について彼らは各異性体の ZEKE 光電子スペクトルの測定を試みたが、4ABN (NH)-W ではシャープな振動構造を持つスペクトルが得られた一方で、4ABN(CN)-W では信号が観測されなかった[4]。これは 4ABN(CN)-W にはカチオン状態において安定な構造が存在せずイオン化後に構造が変化したことを示唆しているが、明確な構造決定は行われていない。そこで本研究では [4ABN-W]⁺ に赤外分光法を適用し、イオン状態における構造と反応について調べた。

【実験】70°C に加熱して気化させた 4ABN とガス配管中に残留している水蒸気を He ガスに希釈し、パルスバルブから真空槽中に噴射し超音速ジェット中に 4ABN-W を生成した。まず中性の 4ABN-W の REMPI スペクトル及び IR-dip スペクトルを測定し、中性基底状態における 4ABN (NH)-W 及び 4ABN(CN)-W

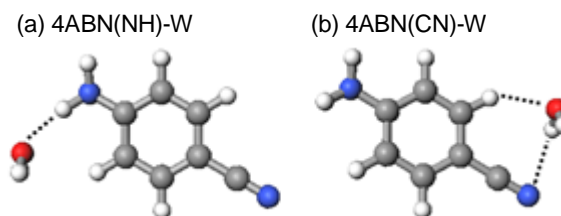


図1 4ABN-W の安定構造

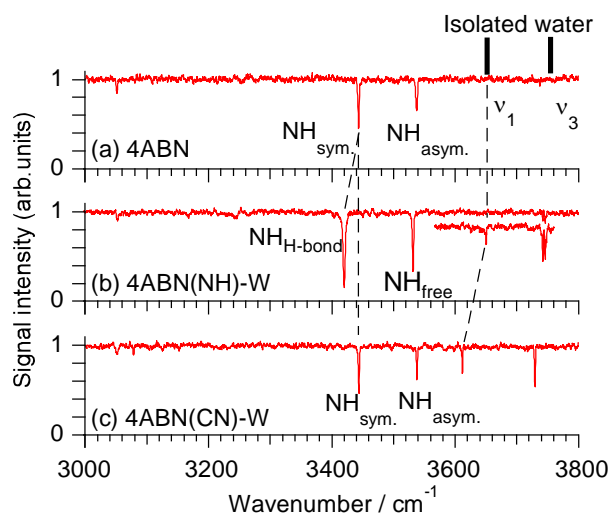


図2 4ABN 及び 4ABN-W の IR-dip スペクトル
(a) 4ABN、(b) 4ABN(NH)-W、(c) 4ABN(CN)-W。

の構造を確認した。次に各異性体を選択的に光イオン化し、カチオン状態の IR-dip スペクトルを測定した。また量子化学計算を M06-2X/cc-pVDZ レベルで行い、クラスターの安定構造及び振動スペクトルを計算した。

【結果・考察】図 2 に 4ABN 及び 4ABN-W の IR-dip スペクトルをそれぞれ示す。スペクトルは過去の研究結果[3]をよく再現し、(b)では NH 伸縮振動、(c)では OH 伸縮振動バンドにのみ水素結合の形成によるバンドシフトがみられるので、(b)、(c)はそれぞれ 4ABN(NH)-W、4ABN(CN)-W に帰属される。よって中性状態で両方の異性体の存在が確認された。

図 3(a)に 4ABN(NH)-W の S_1-S_0 0-0 バンドを經由してイオン化した $[4ABN-W]^+$ の IR-dip スペクトルを示す。スペクトルには 3000cm^{-1} 付近にブロードなバンド、 3450cm^{-1} に僅かに広がったバンド、 3700cm^{-1} 付近に 2 本のシャープなバンドが観測され、それぞれ水素結合 NH 伸縮、フリー NH 伸縮、水分子の OH 伸縮振動に帰属される。よってこのスペクトルは水分子が 4ABN のアミノ基に結合した $[4ABN(NH)-W]^+$ に帰属され、(c)の $[4ABN(NH)-W]^+$ の理論スペクトルは実測のスペクトル(a)をよく再現している。水分子がアミノ基に結合する場合はイオン化後も構造が保持されることが示された。

一方、図 3(b)のスペクトルは 4ABN(CN)-W をイオン化して得られたものであるが、特徴が(a)の 4ABN(NH)-W をイオン化して得られたスペクトルとほぼ一致しているため、 $[4ABN(NH)-W]^+$ と同じ構造をもつと考えられる。また、図 4(b)に示す水がシアノ基に結合した $[4ABN(CN)-W]^+$ の理論スペクトル(図 3(d))では、NH 対称及び逆対称伸縮振動の 2 本のバンドが両方とも強く現れることが予想されるため、フリーの NH 伸縮振動が 1 本だけの実測のスペクトルとは明らかに特徴が異なる。従って 4ABN(CN)-W のイオン化後には $[4ABN(NH)-W]^+$ が生成、すなわち光イオン化に伴い水分子が 4ABN のシアノ基からアミノ基へ移動したと結論した。

講演では、さらに S_1 状態での 4ABN-W の構造及び余剰エネルギーの変化が異性化に与える影響についても述べる予定である。

【参考文献】 [1] S. Ishiuchi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 6149 (2005). [2] K. Tanabe, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 6604 (2012). [3] K. Sakota, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 70 (2001). [4] K. Sakota, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1775 (2003).

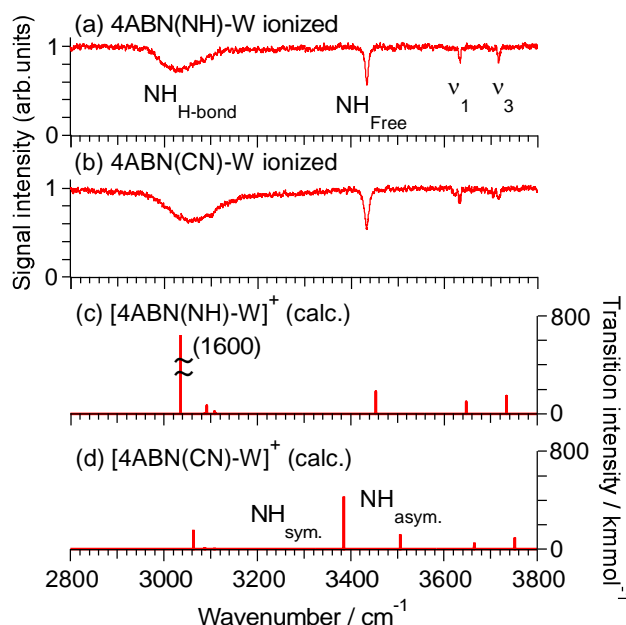


図 3 $[4ABN-W]^+$ の IR-dip 及び理論赤外スペクトル
(a) 4ABN(NH)-W をイオン化して得た IR-dip スペクトル
(b) 4ABN(CN)-W をイオン化して得た IR-dip スペクトル
(c) $[4ABN(NH)-W]^+$ (図 4(a)) の理論赤外スペクトル
(d) $[4ABN(CN)-W]^+$ (図 4(b)) の理論赤外スペクトル

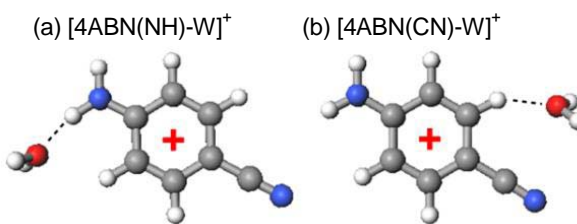


図 4 $[4ABN-W]^+$ の安定構造
(b) の結合エネルギーは (a) - 2642cm^{-1}