

中赤外 dip 分光法による

1-ナフトール・アンモニアクラスターの S_1 状態の構造決定

- 励起状態プロトン移動反応のサイズ依存性の解明に向けて -

(東工大・資源研)○芳川俊平、清水俊彦、吉野るり子、石内俊一、宮崎充彦、藤井正明
 Structure determination of 1-naphthol–ammonia clusters in the S_1 state by mid-IR dip spectroscopy –toward determination of the size dependence of the excited state proton transfer reaction–

(Tokyo Institute of Technology) ○Shunpei Yoshikawa, Toshihiko Shimizu, Ruriko Yoshino, Shun-ichi Ishiuchi, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】1-ナフトール・アンモニアクラスター ($1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$) (図1) は励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応を起こす系のベンチマークとして、これまで多くの研究者によって興味を持たれてきた。特に ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズが盛んに研究されてきたが、そのサイズは $n=3-5$ とグループによって見解が異なっており未だ確定していない^[1-4]。これまでの研究では ESPT 反応による反応生成物の構造を詳細に特定した報告例がなく、そのことがサイズが特定されない主要な原因であると考えられる。我々は既に水素結合構造の変化に敏感な $3\ \mu\text{m}$ 帯の赤外スペクトルを S_1 状態に対して測定し、クラスター構造の決定を試みている^[5]。しかし図2に示したように、強い水素結合に伴うブロードニングが激しく、構造決定には至らなかった。そこで我々はナフトール環の骨格振動に着目した。例えば C–O 伸縮振動はプロトンの移動により共鳴構造の寄与による二重結合性の増加とそれに伴うブルーシフトが期待され、また骨格振動はあまりブロードニングしないことから、ESPT 反応による構造変化を良く反映すると考えられる。だがこれらの振動は $5-10\ \mu\text{m}$ 帯、いわゆる中赤外領域に現れるため、従来の装置では測定することが困難である。そこで本研究では、新たに開発した $4.5-11\ \mu\text{m}$ の範囲で波長掃引可能なレーザーシステムを利用して中赤外領域での振動スペクトルを測定し、C–O 伸縮振動などの解析から ESPT 反応のサイズ依存性に対する新たな知見を得ることを試みた。

【実験】超音速ジェット中に生成した $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ クラスターに紫外レーザーを2本照射し、 S_1 状態を経由してイオン化しそのイオン強度をモニターしておく。ここで励起光よりも時間的に前に波長可変赤外レーザーを照射し波長掃引する。赤外光が振動準位に共鳴するとモニターして

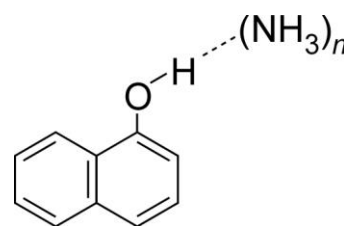


図1 1-ナフトール・アンモニアクラスターの構造

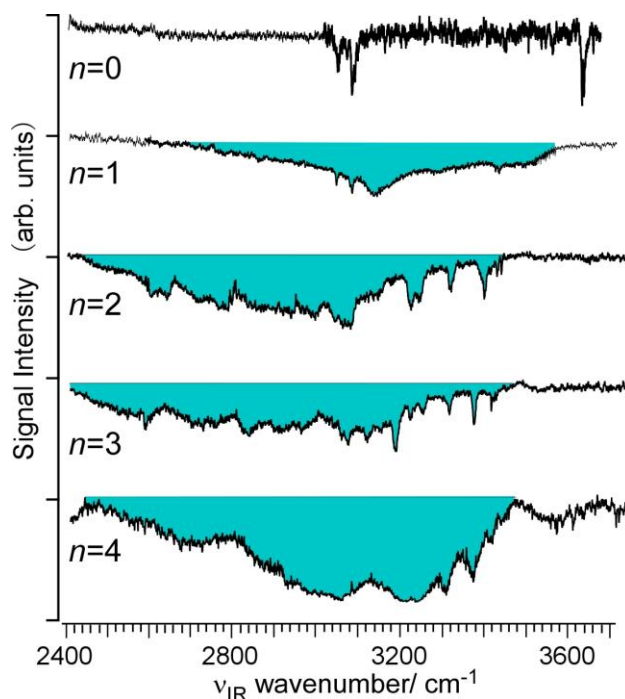


図2 $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$, $n=0-4$ の $3\ \mu\text{m}$ 帯における S_1 励起状態の振動スペクトル

いるイオン強度が減少するため、イオン量の減少として S_0 状態の振動スペクトルを得た。また、赤外光を S_1 状態に励起してからイオン化するまでの間に照射することで S_1 状態の振動スペクトルを得た。波長可変中赤外光は、YAG レーザーの 2 倍波 (532 nm) と色素レーザーの差周波発生により得られる 3 μm 帯の波長可変赤外光と、YAG レーザーの基本波 (1064 nm) の縮退パラメトリック発振によって得られた 2 μm 光の ZnGeP₂ 結晶中での差周波発生によって発生させた^[6, 7]。

【結果と考察】図 3 に現在までに測定した $n=0-2$ の 5–10 μm 帯の S_1 状態の振動スペクトルを示す。図 1 の 3 μm 帯の IR スペクトルと比べシャープなスペクトルが得られていることがわかる。理論計算との比較から、主要なバンドとしてまず(a)ナフトール単体では 1232 cm^{-1} 、1278 cm^{-1} のバンドを O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。次に(b)1:1 クラスターでは 1062 cm^{-1} 、1303 cm^{-1} 、1313 cm^{-1} のバンドを NH₃ 反転振動、O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。そして(c)1:2 クラスターでは 1090 cm^{-1} 、1300 cm^{-1} 、1331 cm^{-1} のバンドを NH₃ 反転振動、O–H 変角振動、C–O 伸縮振動と帰属した。そのほか 1400–1600 cm^{-1} 付近の吸収は C–C 伸縮振動および C–H 変角振動に帰属できる。これらのうち、特に C–O 伸縮振動のモノマーからのシフトに注目してみると 1:1 クラスターでは 35 cm^{-1} 、1:2 クラスターでは 53 cm^{-1} と、クラスターサイズに依存したブルーシフトが観測された。このブルーシフトの増大は、クラスター

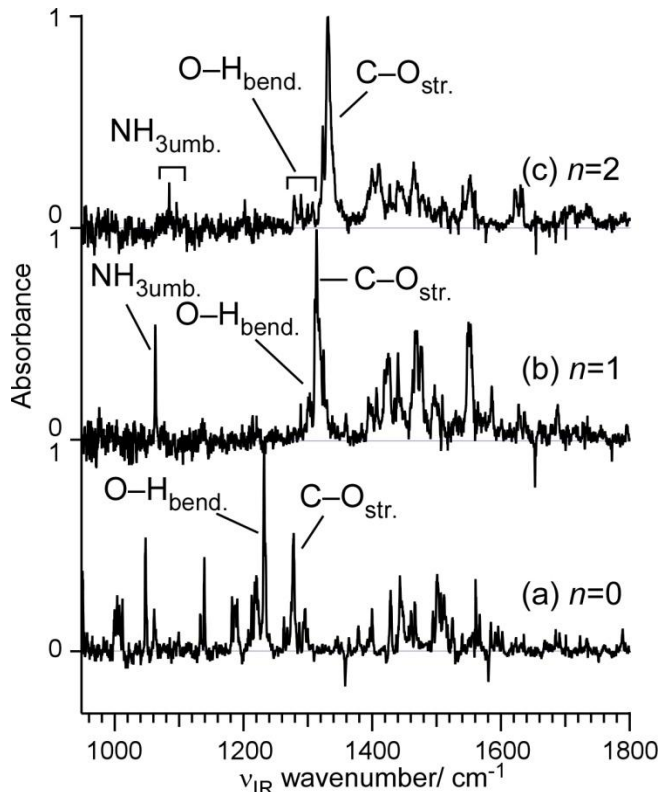


図 3 1-NpOH-(NH₃)_n, $n=0-2$ の 5–10 μm 帯における S_1 状態の振動スペクトル

サイズ増加による O–H 結合の伸長と C–O 結合の短縮、プロトン移動体への漸近を示すものと考えられる。また O–H 変角振動や NH₃ 反転振動においてもサイズに依存したピークのシフトが観測されており、骨格振動領域の赤外スペクトルは溶媒和によるクラスター構造の変化をよく反映することがわかる。しかし、ナフトールのプロトン移動体であるナフトレートアニオンの C–O 伸縮振動は理論計算で 1612 cm^{-1} と予想されており、1:2 クラスター(c)の C–O 伸縮振動(1331 cm^{-1})ですらおよそ 280 cm^{-1} もの差が生じている。したがってこれらのクラスターの構造は、プロトン移動体とは依然として大きく異なっており、ESPT 反応は起こっていないとするこれまでの報告と一致している。よって、さらに大きなサイズのクラスターの振動スペクトルを解析する必要があり、現在測定中である。講演では、理論計算との比較により、 S_0 、 S_1 状態での構造についても論じる予定である。

【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwylar, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] S.K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [3] D. C. Lührs et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4335 (2000)
- [4] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001)
- [5] 吉野ら, 分子構造総合討論会(1998)
- [6] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **31**, 3149 (2006)
- [7] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008)