

3P017

ホルムアニリド-水クラスターにおけるイオン化誘起水移動反応 —ピコ秒時間分解赤外分光法による実時間観測—

(東工大・資源研) ○塚田耕平, Martin Weiler, 中村崇志, 宮崎充彦, 藤井正明

Real-time observation of ionization-induced water migration in formanilide-water cluster by picosecond time-resolved IR spectroscopy

(Tokyo Institute of Technology)

○Kohei Tsukada, Martin Weiler, Takashi Nakamura, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】

水溶液中では、溶媒である水分子によって形成される溶媒和構造が、基質の構造や反応性の決定に大きな役割を果たしている。したがって、水溶液中で起こる反応を理解するためには、少なくとも溶質近傍の水分子については、動的挙動を明らかにすることが必要である。しかし、溶媒和の構造変化はピコ秒の時間スケールで起こる過程であり、個々の水分子の空間的・時間的な挙動を明確にとらえた報告例はきわめて限られている。超音速ジェット中に生成する気相水和クラスターは、溶質近傍の局所構造を再現するよいモデルであり、水和構造を規定した上で反応を追跡できることから、溶媒ダイナミクスを詳細に調べるための優れた系といえる。我々はこれまでに、アセトアニリド-水 1:1 クラスター(AA-W)について、中性基底状態で CO 基に結合していた水分子がイオン化後およそ 5 ps で NH 基に移動する現象をピコ秒時間分解赤外スペクトルの変化により実時間で捉えることに初めて成功している[1]。一方、Ikeda らは類似の構造をもつホルムアニリド-水 1:1 クラスター(FA-W)に注目し、この系についても、Fig. 1 に示すように AA-W と同様のイオン化誘起水移動反応が起こることを、イオン化前後のスペクトルの変化から明らかにしている[2]。この異性化反応については、ab initio MD 計算によるシミュレーションが行われており、水分子が酸素原子を FA⁺の方向に向けながら FA⁺の分子面内をおよそ 1 ps 以内で移動すると報告されている[3]。これは AA-W に比べるとかなり速く、この差は興味深い。しかし、この系における異性化反応を実時間観測した例は報告されていない。本研究では、FA-W に対してピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、この水移動反応の実時間観測を試みた。

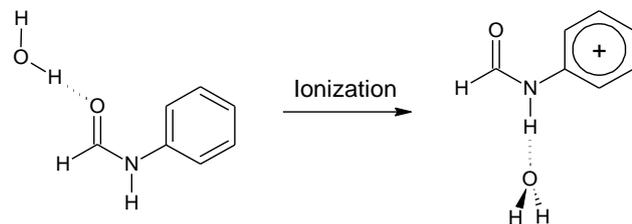


Fig. 1 FA-W のイオン化誘起水移動反応

【実験】

イオン状態の赤外スペクトルは、ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法によって測定した。Fig. 2 に励起スキームを示す。超音速ジェット中で生成される、中性基底状態で水分子が CO 基に結合したクラスター FA(CO)-W について、UV₁ (36101 cm⁻¹) により 0-0 励起、UV₂ (32258 cm⁻¹) によりイオン化し、イオン信号

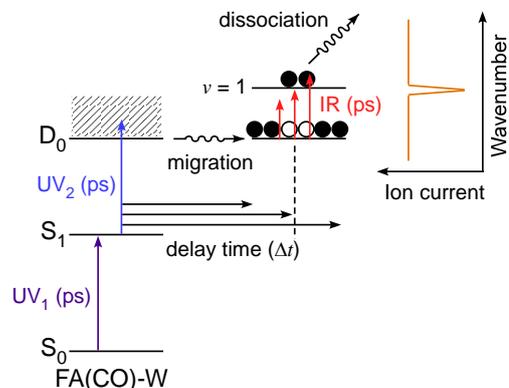


Fig. 2 ピコ秒時間分解 IR-dip 分光法の励起スキーム

をモニターしておく。そこに、IR 光をイオン化から Δt だけ遅らせて入射した。IR 振動数が振動遷移に一致すると、モニターしているカチオンクラスター $[\text{FA}-\text{W}]^+$ が振動励起したのちに解離し、イオンのポピュレーションが減少することから、イオン化から Δt 後の赤外スペクトルをイオン信号の減少として測定した。

【結果・考察】

イオン状態のホルムアニリド-水クラスターのピコ秒時間分解赤外スペクトルを Fig. 3 に示す。イオン化前の $\text{FA}(\text{CO})-\text{W}$ のスペクトルでみられた 3580 cm^{-1} 付近の水素結合 OH バンド (OH^{Hb}) はイオン化の直後から強度の減少がみられ、4 ps 後には消失している。これに対し、 3150 cm^{-1} 付近の水素結合 NH バンド (NH^{Hb}) の強度は時間経過とともに単調に増加している。また、イオン化から 10 ps 経過後のスペクトルは、Ikeda らによって報告された $[\text{FA}(\text{NH})-\text{W}]^+$ のナノ秒スペクトル (Fig. 3 最下段) と一致している[2]。これらのことから、イオン化前に CO 基に結合していた水分子が、イオン化後に結合サイトを NH 基へ変えていることがわかる。

イオン化後 2 ps のスペクトルからは、 3400 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れ始め、強度が一旦増加したのちに減少し、イオン化後 6 ps のスペクトルでは消失している。 $[\text{FA}-(\text{Ar})]^+$ の IR-dip スペクトルとの比較から、このバンドは FA^+ の自由 NH 振動 (NH^{free}) に帰属できる[2]。よってイオン化後 2 - 4 ps 付近では、水分子が CO 基を離れ、NH 基に向かって移動する途中の中間体に相当する構造が観測されている。類似の挙動を示す NH^{free} バンドは $[\text{AA}-\text{W}]^+$ のピコ秒時間分解スペクトルにおいても観測されており[1]、 $\text{FA}-\text{W}$ におけるイオン化誘起水移動反応が $\text{AA}-\text{W}$ と同様に進行していることが示唆される。

Fig. 4 に、 3148 cm^{-1} をモニターすることによって得られた NH^{Hb} バンドの時間発展を示す。フィッティングから、立ち上がり時間は約 10 ps であり、これは $\text{AA}-\text{W}$ よりも遅い。また、1 ps 以下の反応の進行を予測する *ab initio* MD 計算の結果と比較しても遅いことから、MD 計算で予測される経路とは異なる経路で水分子移動が起こっている可能性が考えられる。この経路についても今後、議論を行う必要がある。

【参考文献】

- [1] K. Tanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6604.
- [2] K. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 3816.
- [3] H. Tachikawa *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 7505.

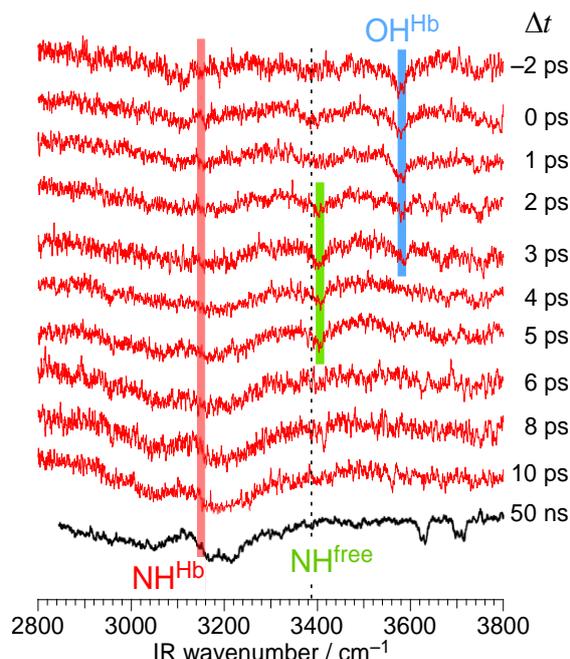


Fig. 3 $[\text{FA}-\text{W}]^+$ のピコ秒時間分解赤外スペクトル

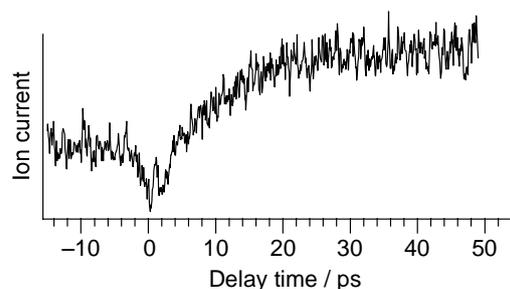


Fig. 4 水素結合 NH バンド (NH^{Hb}) の時間発展