

1A07

ピコ秒時間分解赤外分光法による 5-ヒドロキシインドール

水和クラスターのイオン化誘起異性化反応ダイナミクスの実時間観測

(東工大・資源研¹, 九大院理²) 内藤あゆみ¹, 池田貴将², 宮崎充彦¹, 迫田憲治², 関谷博², 藤井正明¹

Picosecond time-resolved IR spectroscopy of 5-hydroxyindole water cluster

—Real-time observation of photoionization-induced water migration dynamics—

(Tokyo Tech¹, Kyushu Univ²) Ayumi Naito¹, Takamasa Ikeda², Mitsuhiro Miyazaki¹, Kenji Sakota², Hiroshi Sekiya², Masaaki Fujii¹

【序】 多くの化学反応は溶液中で起こり、溶媒和構造は分子の反応性や構造決定に大きな役割を果たしている。特に溶質分子と直接相互作用する第一溶媒和圏にある溶媒分子の動的挙動は化学反応の原理や溶液中の分子構造を理解する上で非常に重要である。気相分子クラスターは系のサイズや分子の配向を特定できるため、反応中心である溶質-溶媒間の溶媒和ダイナミクスを詳細に理解するための理想的な系である。この分子クラスターを用いて分子間結合サイトを 2 個以上有する系における異性化反応ダイナミクスが集中的に研究されている[1,2]。

5-ヒドロキシインドール(5HI)は OH 基と NH 基、2つの水素結合サイトを有する系である。したがってその水クラスター(5HI-W)は、Fig.1 に示すように水分子が NH 基に水素結合した NH 型異性体と、OH 基に水素結合した OH 型異性体の 2 種類の異性体が中性状態で安定に存在する。池田らは、5HI-W

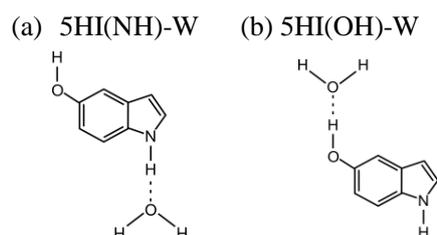


Fig.1 水素結合サイトの違いによる 5HI-W の異性体 (a)NH 型, (b)OH 型

クラスターを光イオン化し、イオン状態の赤外スペクトル測定からイオン化が水和構造に与える影響について報告している[3]。その結果 NH 型を光イオン化した場合、NH 型と OH 型両方の特徴を示す振動バンドが観測されたことから、水分子が NH 基から OH 基へと移動した後に再び NH 基へ戻る、平衡反応を含んだ異性化を指摘した[3]。しかし構造変化の始状態と終状態を観測した彼らの報告だけでは、異性化反応を裏付ける反応速度や経路が不明のままである。そこで本研究では[5HI-W]⁺中の水分子の反応経路と反応速度を明らかにするために、ピコ秒時間分解赤外分光法を用い水和構造変化のダイナミクスを実時間で観測することを試みた。

【実験】 Fig.2 にピコ秒時間分解赤外スペクトルの励起スキームを示す。ピコ秒紫外レーザーを用いて 5HI-W をイオン化し、そのイオン量をモニターする。イオン化後、遅延時間においてピコ秒波長可変赤外レーザー(ν_{IR})を照射し OH、NH 伸縮振動領域を波長掃引する。赤外吸収が生じると、クラスター解離に伴いモニターしているイオン量が減少するため、赤外吸収をイオン強度の減少として検出できる。遅延時間を変えた測定を行うことで、光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。

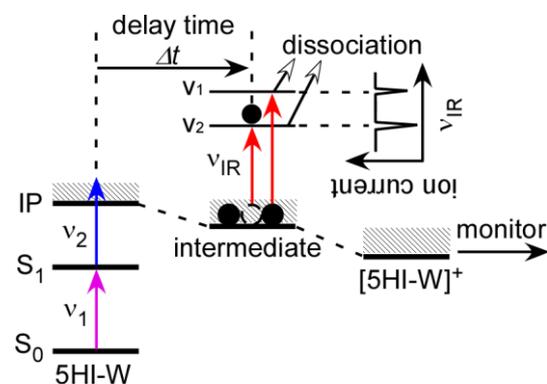


Fig.2 ピコ秒時間分解赤外分光法の励起スキーム

【結果・考察】

Fig.3 に 5HI-W の S_1 - S_0 REMPI スペクトルを示す。Fig.3 の上段にナノ秒レーザーを、下段にピコ秒レーザーを用いて測定した結果を示す。スペクトルは池田らの報告を再現しており 32487 cm^{-1} に OH 型異性体、32784 cm^{-1} に NH 型異性体の 0^0 バンドがそれぞれ他のバンドからはっきりと分離して観測できた。したがって、各異性体を選択的に励起して時間分解測定が可能であることを確認できた。

Fig.4 に NH 型のクラスターを選択的にイオン化した際の時間分解赤外スペクトルを示す。得られた振動バンドは、池田らの報告[3,4]を基に帰属した。イオン化前 3 ps では、3425 cm^{-1} に水素結合した NH 伸縮振動(S_0 状態)が現れており、NH 型異性体を選択的にプローブできていることが確認できる。イオン化後はこのバンドが消失し、3105 cm^{-1} にブロードな吸収が、3578 cm^{-1} にシャープな吸収が現れた。これらはナノ秒実験でのイオン状態における振動数との一致から、水素結合した NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$)、水素結合していない OH 伸縮振動($\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$)に帰属できる。したがって水分子はイオン化直後もまた NH 基に結合していると言える。イオン化後 15 ピコ秒まで観測したが、スペクトル形状は変化せず OH 型の振動は現れなかった。これは少なくともイオン化後 15 ピコ秒までは、水分子は依然 NH 基に結合しており、異性化反応が起きていないことを示唆する。Tanabe らが

報告した、アセトアニリド・水クラスターの光イオン化に伴う水の異性化反応ダイナミクス[1]は 5 ps 以内で反応が完結しているため、池田らが報告した異性化反応は水の移動が大幅に遅くなっていることを意味する。講演では各バンドの時間発展の結果などを含め、イオン化に伴う異性化反応ダイナミクスについて議論する予定である。

【参考文献】

- [1] K.Tanabe et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6604 (2012).
- [2] M.Fujii and O.Dopfer *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 131 (2012).
- [3] 池田貴将ら, 95 回日本化学会春季年会, 1H3-29 (2015).
- [4] 迫田憲治ら, 第 7 回分子科学討論会, 2P006 (2013).

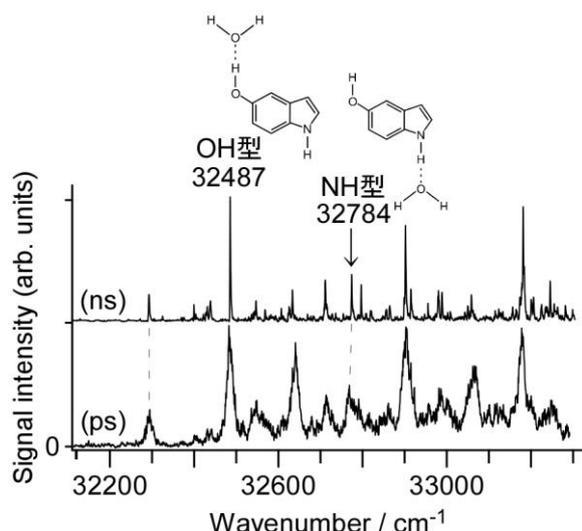


Fig.3 ナノ秒、ピコ秒レーザーを用いて測定した 5HI-W の REMPI スペクトル

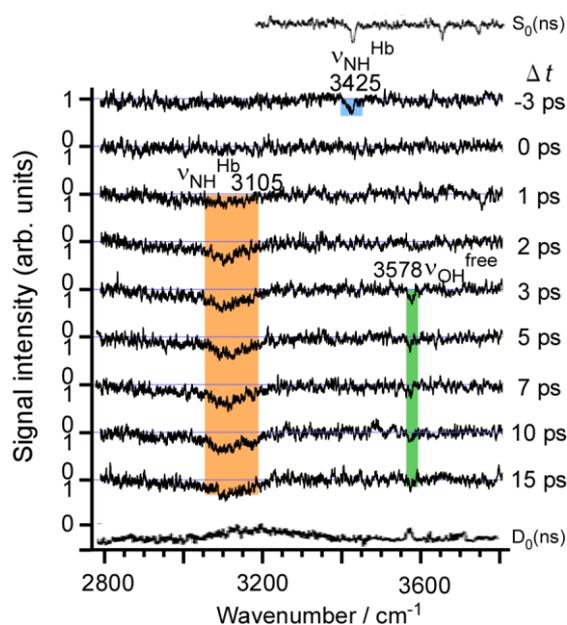


Fig.4 [5HI(NH)-W]⁺の時間分解赤外スペクトル