

4P004

1-ナフトール・ピペリジンクラスターの超音速ジェット赤外分光
—構造から考える励起状態プロトン移動反応—

(東工大・資源研) ○真仁田峻、清水俊彦、宮崎充彦、藤井正明

Infrared spectroscopy of 1-naphthol–piperidine clusters in a supersonic jet

—The excited state proton transfer reaction detected by vibrational transitions—

(Tokyo Institute of Technology) ○Shun Manita, Toshihiko Shimizu, Mitsuhiro Miyazaki and Masaaki Fujii

【序】

プロトン移動反応は最も基本的な化学反応の一つである。しかし、溶質分子に溶媒分子が何個つけばプロトン移動反応が起こるか、という基礎的なメカニズムを溶液中で明らかにすることは難しい。超音速ジェット中で生成する溶媒和クラスターは特定の溶媒分子数と溶質分子から構成されているため、このような酸解離反応のメカニズムを研究する理想的な系である。本研究で取り上げた1-ナフトールは、基底状態では弱い塩基 ($pK_a = 9.4$) だが、励起状態では強い酸 ($pK_a = 0.5$) となり^[1]、プロトン溶媒に放出する Excited State Proton Transfer (ESPT) を起こすといわれている。そのため、様々な溶媒和クラスターにおいて、ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズが 30 年に渡り注目を集めてきた^{[2][3]}。

我々の研究室では、1-ナフトール・アンモニアクラスター ($1-NpOH-(NH_3)_n$) に中赤外分光を適用した (図 1^[4])。 $n = 4$ までは C–O 伸縮振動が 1300 cm^{-1} 付近からサイズの増加に伴いブルーシフトしており、このシフトは C–O 結合の二重結合性の増大を反映していると考えられる。それに対し、 $n = 5$ で 1400 cm^{-1} 付近に複数の強いバンドが現れ、大きなスペクトル変化が起こっている。この顕著なバンド変化は ESPT 反応に伴うナフトール骨格の構造変化に由来すると考えられるが、中赤外領域では様々な振動モードによる寄与がスペクトルに現れることや、励起状態に対する量子化学計算の難しさなどから、完全な帰属には至っていない。そこで本研究では振動モードのスペクトルへの寄与を減らすため、より小さいサイズのクラスターで ESPT 反応を起こすことを試みた。1-ナフトール・ピペリジンクラスター ($1-NpOH-(Pip)_n$) では、分散蛍光スペクトル^[3]、励起寿命^[5]の測定から $n = 2$ で ESPT が起こるとされている。そのため、この系に赤外分光を適用し、よりシンプルなクラスターで赤外スペクトルの変化から ESPT 反応の存在を明らかにすることを目的とした。

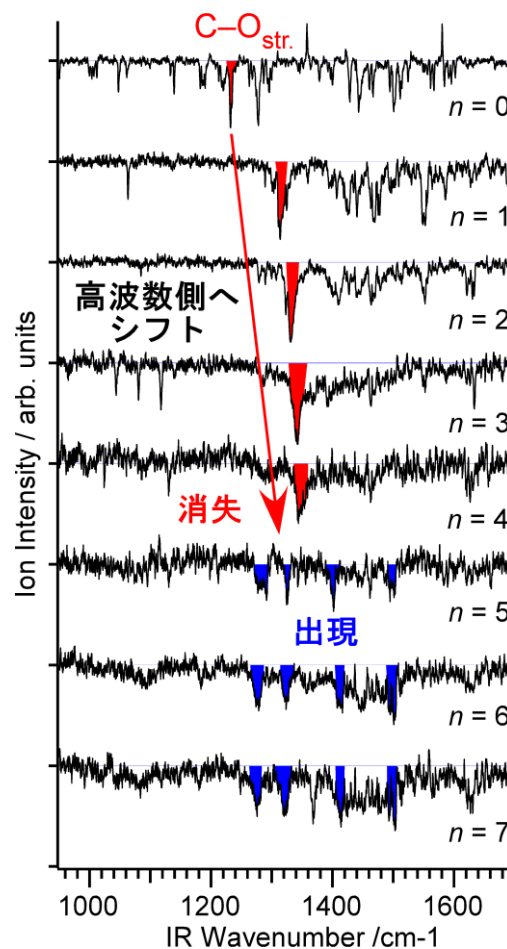


図 1 1-NpOH-(NH₃)_n ($n = 0-7$) の中赤外領域の励起状態振動スペクトル

【実験】

超音速ジェット中に生成した 1-NpOH-(Pip)_n を第 1 の紫外レーザーで光励起し、続けて第 2 の紫外レーザーを照射してイオン化し、そのイオン量を検出する。この状態で第 1 の紫外レーザーを照射するよりも前に波長可変赤外レーザーを照射し波長掃引すると赤外光が振動準位に共鳴し、振動前期解離により検出しているイオン量が減少するため、特定サイズの S_0 状態の赤外スペクトルをイオン量の減少として観測できる。また第 1 と第 2 紫外レーザーの間に照射すると S_1 状態の赤外スペクトルが得られる。

【結果と考察】

図 2 に $n=0-2$ の REMPI スペクトルを示す。赤で示したスペクトルは本研究室で測定したもので、黒で示したスペクトルは Leutwyler らのグループが報告したものである^[3]。 $n=1$ ではシャープなスペクトルが得られ、Leutwyler らの結果を概ね再現した。一方、 $n=2$ ではブロードニングがみられるようになるが、Leutwyler らの 1 波長 2 光子イオン化スペクトルと我々が測定した 2 波長 2 光子イオン化スペクトルとを比較すると、大きく形状が異なっている。これは、より大きなサイズのクラスターからのフラグメントの影響を抑えられたためであると考えている。

次にこれらのクラスター構造を調べるために赤外スペクトルを測定した。図 3 に S_0 状態の $3\ \mu\text{m}$ 帯における赤外スペクトルを示す。 1-NpOH モノマーで $3654\ \text{cm}^{-1}$ に見られた O-H 伸縮振動が、ピペリジンが 1 分子付加したクラスターではその高い塩基性を反映して、 $3000\ \text{cm}^{-1}$ 付近に約 $600\ \text{cm}^{-1}$ レッドシフトし、バンド幅も約 $400\ \text{cm}^{-1}$ と強いブロードニングを示した。ピペリジン 2 分子配位したクラスターでは $3196\ \text{cm}^{-1}$ に N-H 伸縮振動が現れており、量子化学計算による最安定構造の理論値と一致している。発表では、励起状態の赤外スペクトルも含め、クラスター構造と ESPT について議論する予定である。

【参考文献】

[1] C. M. Harris and B. K. Selinger, *J. Phys. Chem.* **84**, 1366 (1980). [2] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 1 (1985). [3] O. Cheshnovsky and Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988). [4] 芳川ら、第 8 回分子科学討論会 2014 [5] S. K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994).

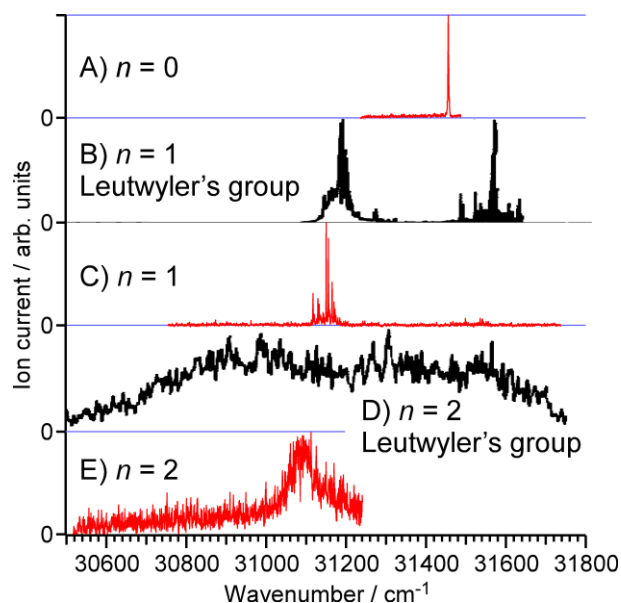


図 2 1-NpOH-(Pip)_n ($n=0-2$) の REMPI スペクトル

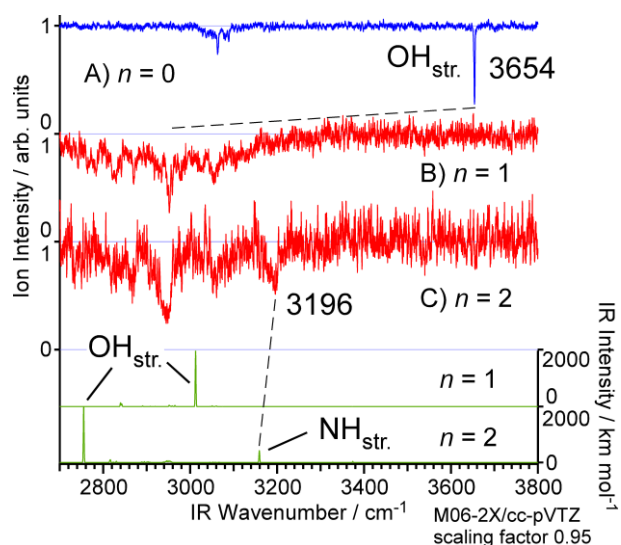


図 3 1-NpOH-(Pip)_n ($n=0-2$) の $3\ \mu\text{m}$ 帯における S_0 状態の振動スペクトル