

1A13

5-ヒドロキシインドール水和クラスターの時間分解赤外分光

—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・化生研¹, 大阪市大・院理², 九大・理³) 内藤あゆみ¹, 宮崎充彦¹, 迫田憲治²,
関谷博³, 藤井正明¹

Time-resolved IR spectroscopy of 5-hydroxyindole-water cluster

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

(Tokyo Inst. Tech¹, Osaka city Univ², Kyushu Univ³) Ayumi Naito¹, Mitsuhiro Miyazaki¹, Kenji Sakota², Hiroshi Sekiya³, Masaaki Fujii¹

【序】水溶液中の分子の状態や化学反応を理解するためには、溶質—溶媒間の分子間水素結合が反応に際し、如何に変化するかについて研究する必要がある。このような溶媒再配向の過程については理論と実験の両方向から長年、研究が行われている。溶液中での溶媒和構造の変化は、概ねピコ秒オーダーで生じるとされている[1]。このような報告の多くは溶液内に多数存在する溶媒分子の平均化されたダイナミクスに関する情報を与えている。水溶液中での化学反応についてより詳細に議論するためには、溶質近傍の溶媒分子の挙動を明らかにする必要がある。しかしながら、凝集相の実験から分子レベルでダイナミクスを追跡することは困難である。溶媒和分子クラスターは特定の数の溶質と溶媒分子から構成された分子集合体であり、溶媒和クラスターの反応素過程を研究するための良いモデル系である。我々は、アセトアニリド・水(1:1)クラスターや 4-アミノベンゾニトリル・水(1:1)クラスターにおいて、溶質分子のイオン化に伴って水分子の配向が変化することで生じるクラスターの異性化反応の実時間追跡に成功している。これらの例では、いずれも、異性化の反応時定数が<100 ps であることが明らかにされた。また、イオン化された全ての分子が異性化反応を起こす、つまり反応収率が 100%であることが示された[2]。

一方、最近、5-ヒドロキシインドール・水(5HI-W)クラスターの光イオン化に伴う異性化反応収率が 100%より小さいことが報告された。池田らは、5HI の NH 基に水分子が水素結合した、NH 型異性体(5HI(NH)-W)をイオン化した後の赤外スペクトルを測定し、NH 基から OH 基へ水分子が移動すると結論した(Fig.1)[3]。さらに、5HI ではイオン化後に NH 型と OH 型の、2 種類の異性体が共存していることが明らかになった。このような系における溶媒分子の挙動は、これまで報告された系で観測された異性化反応とは異なっており、水溶液中の溶媒のダイナミクスを研究する上で重要である。

これまでの 5HI-W の研究からは、水分子が具体的にどのような過程で移動しているのか、その反応機構は明らかになっていない。そこで我々は、この系にピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、異性化反応の観測を試みたが、測定した 2.5 ns 以内には反応が観測されなかった[4]。そこで、本研究では、より遅い遅延時間において時間分解赤外分光法を行い、水分子の移動をリアルタイム観測することで、この反応の反応機構および反応速度を明らかにすることを目的とした。

【実験】紫外レーザーを 5HI-W の S₁-S₀ 遷移の 0-0 バンドに共鳴させてイオン化し、そのイオン

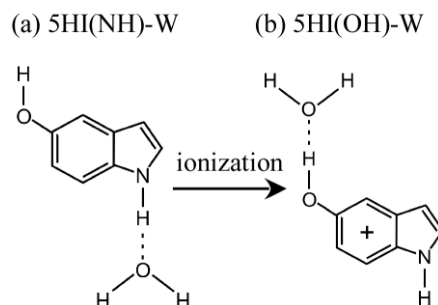


Fig.1 5HI-W の異性化反応

量をモニターする。イオン化後、適当な遅延時間において波長可変赤外レーザーを照射し 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。

【結果・考察】 Fig.2 に NH 型異性体をイオン化した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]を基に帰属した。イオン化前 15 ns では 3437 cm^{-1} に水素結合した S_0 状態の NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$)と 3659 cm^{-1} に水素結合をしていない OH 伸縮振動($\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$)が現れている。したがって 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。イオン化直後($\Delta t = 0\text{ ns}$)には 3589 cm^{-1} に NH 型異性体の特徴である $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ (D_0 状態)が現れている。 3389 cm^{-1} に現れた吸収は S_1 状態の $\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$ である。合わせて S_0 状態の $\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$ と $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ も現れているが、これはレーザーパルスの重なりが原因である。 $\Delta t = 5\text{ ns}$ では S_0, S_1 状態の吸収はほぼ消失し $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ のみが現れている。したがって、 $\Delta t = 5\text{ ns}$ までは異性化反応は起こっていない。ところが $\Delta t = 15\text{ ns}$ では 3463 cm^{-1} に新たなバンドが現れた。これは水素結合していない NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$)に帰属でき、クラスターが異性化したことを表す。このバンドは $\Delta t = 15 \sim 200\text{ ns}$ にかけて徐々に強度が増大し、イオン化に伴う水分子の移動がナノ秒オーダーであることを確認できた。

そこで、反応時定数を決定するために赤外光の波長を $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ と $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ に固定し、吸光度の時間発展を測定した結果を Fig.3 に示す。NH 型異性体をイオン化しているため $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ は $\Delta t = 0\text{ ns}$ で吸収が立ち上がりその後、一定である。一方、異性化反応が起こったことを裏付けるバンドである、 $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ の吸収は緩やかに立ち上がっていることが分かる。単一指関数によるフィッティングの結果より、この反応時定数は約 12 ns であることが分かった。これまでに報告されている光イオン化に伴うクラスターの異性化反応の反応時定数 $< 100\text{ ps}$ [2] と比べて、この系の反応時定数は 2 桁以上大きい。すなわち $[\text{5HI-W}]^+$ での水分子再配向反応の速度が著しく遅いことが明らかとなった。講演では何故このような遅い反応が起こるのかについて議論する予定である。 【参考文献】 [1] S. K. Pal and A. H. Zewail., *Chem. Rev.* **104**, (2004). [2] O. Dopfer and M. Fujii., *Chem. Rev.* **116**, (2016). [3] T. Ikeda et al., *J. Phys. Chem. A* **120**, (2016). [4] 内藤ら, 第 8 回分子科学討論会, 1A07(2015).

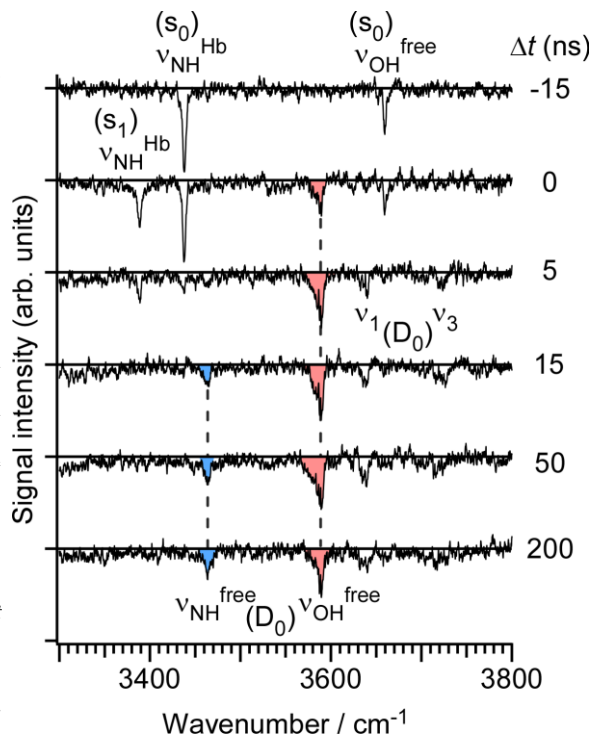


Fig.2 NH 型異性体の時間分解赤外スペクトル

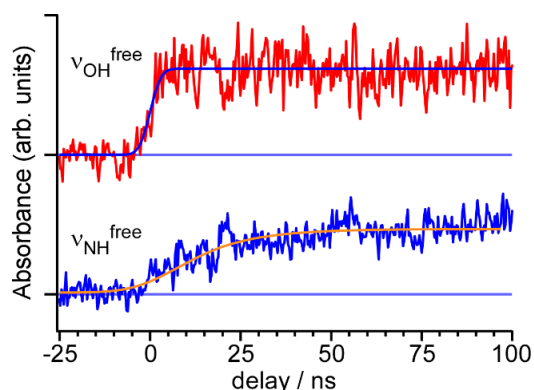


Fig.3 $\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$ と $\nu_{\text{NH}}^{\text{free}}$ の吸光度の時間発展