

孤立気相中における 7-アザインドール(H_2O)_n(n=5-9)クラスターの

水素結合構造に関する研究

(九大院理) ○檜山由貴, 迫田憲治, 関谷博

【序】 水素結合は、水やアルコール溶液中における溶媒和構造の形成や、生体分子の構造安定性、及び反応性を決定するうえで重要な役割を果たしている。水素結合を分子論的に理解するため、孤立気相中において様々な水素結合クラスターの研究が行われてきた。特に、気相赤外分光と量子化学計算を組み合わせることにより、芳香族分子と水素結合性溶媒分子(水やアルコール分子)から構成される比較的小さなサイズのクラスターの構造や分子間水素結合の詳細が精力的に研究されてきた。このような研究の発展として、クラスターサイズを大きくしていった際、芳香族分子がどのように溶媒分子に取り囲まれていくか、即ち、溶媒分子の個数を制御しながら溶質・溶媒間の微視的溶媒和構造の発達を調べることが考えられる。しかしながら、中性水素結合クラスターでは、クラスターサイズの厳密な制御が難しいこともあり、比較的大きなサイズの中性水素結合クラスターの構造や分子間水素結合を詳細に解明した報告例は少ない。そこで本研究では、中性大サイズクラスターの研究の端緒として、7-アザインドール(7AI)(H_2O)_n(n=5-9)クラスターの電子スペクトルを測定し、水分子がどのような水素結合ネットワークを形成するか調査した。

【実験】 超音速ジェット中に生成した 7AI(H_2O)_n (n=5-9)の質量選別共鳴 2 光子イオン化(RE2PI)スペクトル及び 1:5 クラスターに関してはUV-UVホールバーニング(HB)スペクトルを測定した。また、量子化学計算(MP2/6-311++G(2d,2p)及びMP2/6-31++G**)を用いてクラスターの構造について調査した。

【結果と考察】 図 1 に 7AI(H_2O)_n(n=5,8,9)のRE2PIスペクトルを示す。図 1 (a)の 32529 cm^{-1} に観測されたバンドを 1:5 クラスターのオリジン遷移に帰属した。また、図 2 に示すように 1:5 クラスターのRE2PIスペクトルとHBスペクトルを比較した結果、1:5 クラスターのオリジン遷移から +800 cm^{-1} の領域では、単一の遷移系列のみが観測された。よって、今回観測したエネルギー領域では、単一のクラスター構造のみが観測されることが明らかとなった。今回の実験では、1:6, 1:7, 1:9 クラスターについては、バンドの帰属が困難であったのに対し、1:8 クラスターでは、1:5 クラスターのオリジン

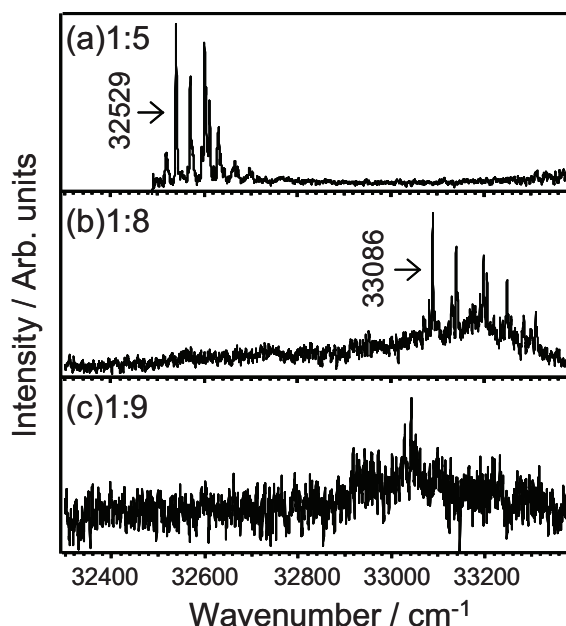


図1. 7AI(H_2O)_n (n = 5,8,9) クラスターのRE2PIスペクトル

遷移より約 500cm^{-1} 高波数側の 33086cm^{-1} に 1:8 クラスターのオリジン遷移と思われるバンドが観測された (図 1 (b)). Huangらにより, モノマーのオリジン遷移に対する $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-7$) のオリジン遷移のレッドシフトが過去に報告されており [1], 1:2 から 1:7 クラスターは全て約 2000cm^{-1} のレッドシフトを示している. この結果から, 1:8 クラスターのオリジン遷移も 1:2–1:7 クラスターと同様にモノマーのオリジン遷移から約 2000cm^{-1} レッドシフトしていると予測されるが, 実際には, 1:2–1:7 クラスターに比べ 1:8 クラスターのレッドシフトは約 500cm^{-1} ほど小さい. このことから, 1:8 クラスターでは, 1:7 クラスターまでの構造とは大きく異なる水素結合ネットワークを形成していることが示唆された.

今回, オリジン遷移の帰属を行った 1:5 クラスターと 1:8 クラスターの水素結合構造に特に注目し, それぞれの構造の違いについて議論していくことにする. 1:5 及び 1:8 クラスターの構造の違いを明らかにするため, 1:5 クラスターについては MP2/6-311++G(2d,2p), 1:8 クラスターについては MP2/6-31++G** の計算レベルで量子化学計算を行ったところ, それぞれ 9 個と 13 個の構造異性体を得られた. 図 3, 4 に, それぞれの構造異性体のうち, 安定な 3 つの異性体についてそのクラスター構造と相対エネルギーを示す. 1:5 クラスターでは, 7Al に環状に水素結合ネットワークを形成した水分子が 7Al と $\text{OH}\cdots\pi$ 水素結合している構造が安定であることがわかった. また, 1:8 クラスターでは,

$\text{Benzene}(\text{H}_2\text{O})_8$ クラスター [2] の場合と類似しており, 立方体型のネットワーク構造をした水分子が 7Al の二つの水素結合サイトに結合している構造が安定であることがわかった. なお, これらのクラスターの赤外スペクトルの結果は当日報告する.

【参考文献】 [1] Y. Huang, *et. al. J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4734 [2] C. J. Gruenloh, *et. al. Science* **1997**, 276, 1678

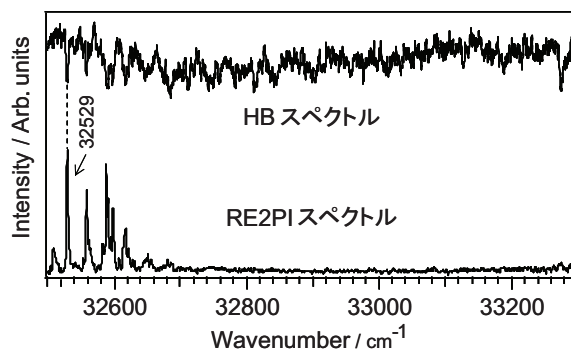


図2. $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5$ クラスターの RE2PI スペクトルと HB スペクトル

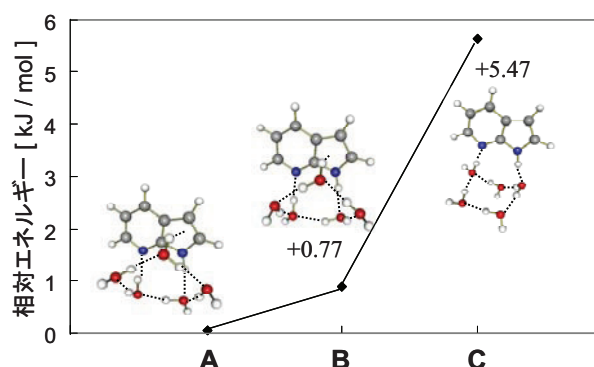


図3. $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5$ クラスターの異性体の構造と相対エネルギー

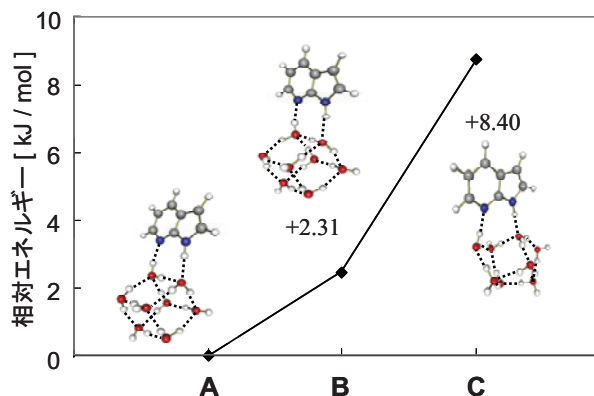


図4. $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_8$ クラスターの異性体の構造と相対エネルギー