

2P015

ホルムアミド-水クラスター系の光イオン化における水分子のマイグレーション

(東北大院理¹, 豊田理研²) ○水谷真一¹, 松田欣之¹, 前田理^{1,2}, 酒井大地¹, 藤井朱鳥¹, 大野公一^{1,2}

【序】ホルムアミド(FA)は分子内にアミド結合を持つ最も簡単な分子であり、そのイオン化過程は生体分子のイオン化過程のモデルと考えられる。特に FA のクラスターのイオン化は、MALDI 等における生体分子のプロトン付加体生成過程を理解する上で重要な情報を与えると期待される。近年我々は、FA の水和クラスターおよびその正イオンについて真空紫外(VUV)光イオン化に基づく赤外解離分光法による構造解析研究を行ってきた。[1,2] 昨年の分子科学討論会において、中性および正イオンのホルムアミド-水(1:1)クラスター(FA-H₂O)の光イオン化に伴う異性化反応について報告を行った。即ち、図 1 に示されるように、中性の cyclic 型構造から、FA⁺の CH 基のプロトンが C=O 基に移動し、エノール形の FA⁺と水が水素結合した構造に異性化することを明らかにした。更にこの反応の経路を超球面探索法[3]により解明した。

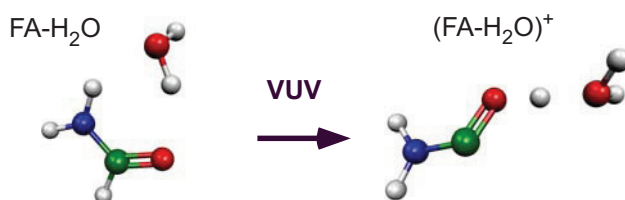


図 1 FA-H₂O の VUV 光イオン化における異性化

本研究では、FA の水和クラスターの光イオン化誘起異性化反応における溶媒数依存性を調べるために、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法を中性および正イオンの FA-(H₂O)₂ に適用した。さらに超球面探索法による反応経路探索を行った。それらの情報に基づき、FA-(H₂O)₂ の光イオン化で誘起される異性化反応の解明を試みた。

【実験および計算法】超音速ジェット中に生成した FA-(H₂O)₂ を VUV 1 光子イオン化し、そのイオン信号強度を飛行時間型質量分析計でモニターする。中性クラスターの赤外分光では、赤外光を VUV 光より時間的に先に入射し、波長掃引する。赤外光が振動準位に共鳴する時、振動前期解離によってクラスター分布数が減少するので、これをイオン信号量の減少として観測することにより、対象とする FA-(H₂O)₂ の赤外 dip スペクトルを観測した。[FA-(H₂O)₂]⁺の赤外スペクトルは、FA-(H₂O)₂ の赤外分光と同じ実験装置を用いて、VUV 光イオン化によって生成した[FA-(H₂O)₂]⁺のイオン信号強度をモニターしながら、赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射することによって、観測した。

コヒーレント VUV 光には、Nd:YAG レーザーの三倍波(355 nm)を Xe-Ar 混合気体セルに入射し、三倍波発生によって得た 118 nm の光を用いた。

クラスターの構造最適化と基準振動計算には Gaussian 03 を用いた。FA-(H₂O)₂ の光イオン化における [FA-(H₂O)₂]⁺の異性化反応経路探索および非調和性を考慮した振動計算については、超球面探索法を用いた。[3,4]

【結果】図 2(a)と(b)に、FA-(H₂O)₂ の赤外スペクトルと(c)に cyclic 型の安定構造についての基準振動計算の結果を示す。実測の赤外スペクトルには、自由 OH と自由 NH 伸縮振動領域

にそれぞれ 1 本のバンドが観測された。水素結合 $XH(X=O, N)$ 伸縮振動領域には、水素結合 NH および 2 つの水素結合 OH 伸縮振動バンドが観測された。このスペクトル構造は、最安定構造である *cyclic* 型構造の基準振動計算によって再現される。よって、 $FA-(H_2O)_2$ が、図中に示した *cyclic* 型の構造を形成することがわかる。[1]

図3に $[FA-(H_2O)_2]^+$ の(a)赤外スペクトルと超球面探索法で求められた最安定構造についての(b)G3 レベル(2 次の項まで)と MP2/6-311+G(2d,2P)レベル(3 次以上)を用いた非調和性を考慮した振動計算の結果を示す。実測赤外スペクトルにおける $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ のバンドの細かい分裂は、水蒸気の吸収による赤外光強度の変動に起因する。最安定構造による非調和性を考慮した振動計算は、実測スペクトルとよく対応している。また UPBE1PBE/6-31+G*レベルの超球面探索法を用いた反応経路探索により、*cyclic* 型の $FA-(H_2O)_2$ の垂直イオン化エネルギー以下で、図3に示した最安定構造が生成可能であることが分かった。この構造形成の反応経路において、水分子の長距離の移動(マイグレーション)に伴って、 FA^+ の CH 基のプロトンが $C=O$ 基側へ移動する。以上の結果から、 $[FA-(H_2O)_2]^+$ は、 $(FA-H_2O)^+$ と同様に、 FA^+ の CH 基のプロトンが移動しカルボニル基と水間で共有された構造を形成すると考えられる。

現在、反応経路探索で得られた安定構造についてさらに高い計算レベルを用いたエネルギー計算および振動計算を行っている。それらの結果と $FA-H_2O$ について結果を併せて、 FA の水和クラスターの光イオン化ダイナミクスについて議論する予定である。

[1] Sakai et al. J Phys. Chem. A 112, 6840-6849 (2008).

[2] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

[3] Ohno et al. Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

[4] Maeda et al. J. Chem. Phys. 128, 144111 (2008).

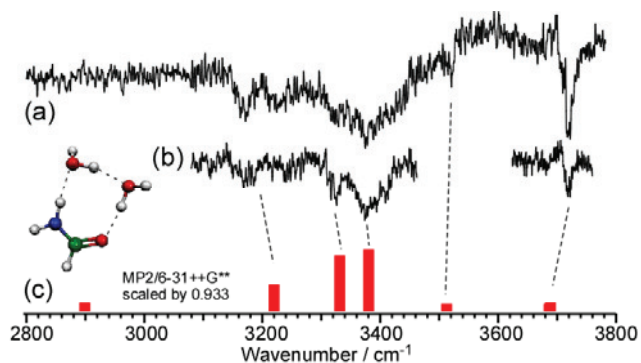


図2 $FA-(H_2O)_2$ の(a)0.5 mJ と(b)0.25 mJ の赤外光で測定した赤外スペクトルと(c)図に示される MP2/6-31++G**レベルで得られた安定構造についての基準振動計算の結果

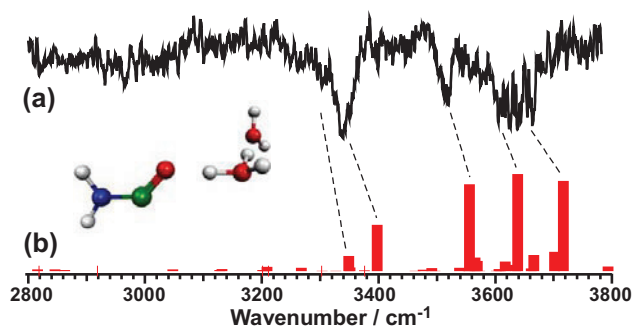


図3 $[FA-(H_2O)_2]^+$ の(a)実測の赤外スペクトルと(b)超球面探索法で計算された $[FA-(H_2O)_2]^+$ の最安定構造と非調和性を考慮した振動計算の結果