

## 2P016

### 温度可変イオントラップに捕捉したマグネシウム水和イオンのレーザー分光

(神戸大院理) ○江口 徹, 石川 春樹, 藤原 亮正, 富宅 喜代一

【序】我々は微視的溶媒和過程の解明を目指し、気相溶媒和クラスターの構造・反応について研究を行ってきた[1]。水和金属イオンは金属イオンと水との直接的な相互作用と、水素結合による水分子間の間接的な相互作用のバランスにより水和構造が決定される。金属イオンの水和構造を明らかにするためにこれまで盛んに分光学的研究が行われてきた。最近、希ガスの蒸発を利用した低温の水和イオンを生成し、微視的水和過程に対する温度効果が議論されるようになってきている[2]。我々はバッファーガス冷却に基づいた温度可変イオントラップ分光装置を製作し、プロトン化ペプチドの構造に与える温度効果を明らかにしてきた[3,4]。この方法ではバッファーガスの温度によってトラップしたイオンの平衡温度を制御することができるため、より詳細な温度効果を調べることができる。そこで我々は、温度可変イオントラップに捕捉した1価及び2価のマグネシウム水和イオンのレーザー分光を行い、金属イオンの水和構造に与える温度効果を明らかにすることを目的とした研究を進めている。Mgイオンは溶媒であるH<sub>2</sub>O分子と反応し、MgOH<sup>+</sup>を生成するため、反応の観点からも非常に興味深い系である[1]。本研究では、レーザー蒸発によって生成された1価水和イオンの紫外スペクトル回転構造解析による水和イオンの温度決定と、2価水和イオンに対するエレクトロスプレーイオン化(ESI)法を用いた生成方法の確立と赤外分光を行ったので、それを報告する。

【1価水和イオン】Nd:YAGレーザーの532 nm光をMgロッドに照射し、そこへパルスノズルから水を含んだHeを噴出することで1価水和マグネシウムイオンMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>を生成した。イオンは第一の四重極質量選別器に導入しMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)を選別した後、温度可変22極イオントラップへ導入した。80 msトラップし十分に冷却した後、紫外光を照射し第二の四重極質量選別器で解離生成物であるMg<sup>+</sup>を選別し検出した。(温度可変イオントラップ分光装置の詳細については文献3, 4を参照のこと。)

イオントラップの温度を20 Kに設定したときのMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の紫外光解離スペクトルを図1に示した。

Duncanらの報告[5]によるとこの領域にMg<sup>+</sup>の<sup>2</sup>B<sub>1</sub> - <sup>2</sup>A<sub>1</sub>遷移のバンドオリジン(30267 cm<sup>-1</sup>)が存在する。この遷移は垂直遷移であり、Mg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)が対称コマ分子に近い

ため、*K*の分離が明確な*K*構造を示す。回転定数*A*が13.5 cm<sup>-1</sup>程度と大きく、約27cm<sup>-1</sup>間隔で*K*構造のバンドが現れる。図中のピークは*K*構造のバンドに対応している。ピーク間隔が予想よりも狭いが、この領域には<sup>2</sup>B<sub>2</sub> - <sup>2</sup>A<sub>1</sub>遷移も現れるので、異なる振電バンドのピークが現れているものと考えている。講演では、回転構造の解析によるクラスター温度の決定を述べる。

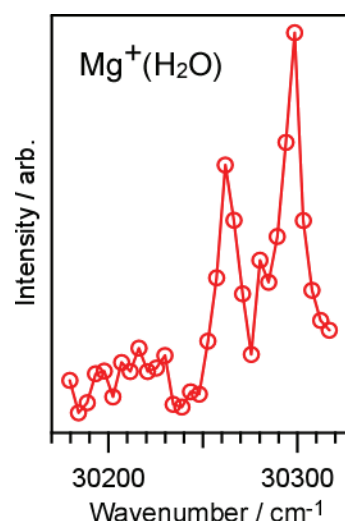


図1. 温度可変イオントラップに捕捉したMg<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)の紫外光解離スペクトル

【2価水和イオン】本研究では、2価水和イオンを生成するにあたり、溶液を試料とする汎用性の高いESI法を採用した。試料の1 mM  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を流速1~2  $\mu\text{l}/\text{min}$ で流し、約1 kVの電圧を印加した内径30  $\mu\text{m}$ の針から噴出し、スプレーとした。イオン量を安定にするために、スプレーを囲むように窒素ガスをフローさせた。検出されるイオン種は印加する電圧に大きく依存し、目的の2価の水和金属イオンを検出するためにはスプレーが生成するしきい電圧程度に電圧を抑える必要があることがわかった。図2に本実験で得られた $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の質量スペクトルを示した。本手法により、2価水和金属イオンの分光測定が可能となった。質量スペクトルに現れている最小サイズのクラスターは6個の水分子が配位したものである。これは、 $\text{Mg}^{2+}$ の配位数が6であること、小さいサイズのクラスターでは $\text{Mg}^{2+}$ と水分子が反応し $\text{MgOH}^+$ を生成することなどによると考えられる。

次に得られた $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ に対して赤外光解離スペクトルの測定を行った。本測定は室温条件でトラップしたものである。図3に得られた $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ の赤外スペクトルを示した。3600から3750  $\text{cm}^{-1}$ にかけてシャープなバンドが多数現れているように見えるが、これはレーザー光路中における空気中の水分子による吸収によるものであり、本来のスペクトルは図中に実線で示したものになる。3610  $\text{cm}^{-1}$ と3670  $\text{cm}^{-1}$ 付近に溶媒である水分子のOH伸縮振動バンドが強く表れている。一方、3400  $\text{cm}^{-1}$ 付近には水素結合したOH伸縮振動のブロードなバンドが観測された。Gaussian 03を用いてM05-2X/6-31++G(d,p)レベルで構造計算を行った結果、 $\text{Mg}^{2+}$ に対して水6分子が第一溶媒和殻を形成し、その外側に水1分子が水素結合した構造が最安定構造として得られた。

同じように $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ に1つの水素結合で水が1個付加した構造も安定構造として得られており、実測のスペクトルはそれらの重ね合わせになっていると考えている。今後は温度可変イオントラップを用いた低温での測定を計画している。

#### 【文献】

- [1] K. Fuke et al., *Adv. Chem. Phys.* **110**, 431 (1999) and references therein.
- [2] D. J. Miller and J. M. Lisy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15393 (2008).
- [3] A. Fujihara et al., *J. Phys. Chem.* **112**, 1457 (2008).
- [4] A. Fujihara et al., *J. Phys. Chem.* **113**, 8169 (2009).
- [5] K. F. Willey et al., *J. Chem. Phys.* **97**, 8886 (1992).

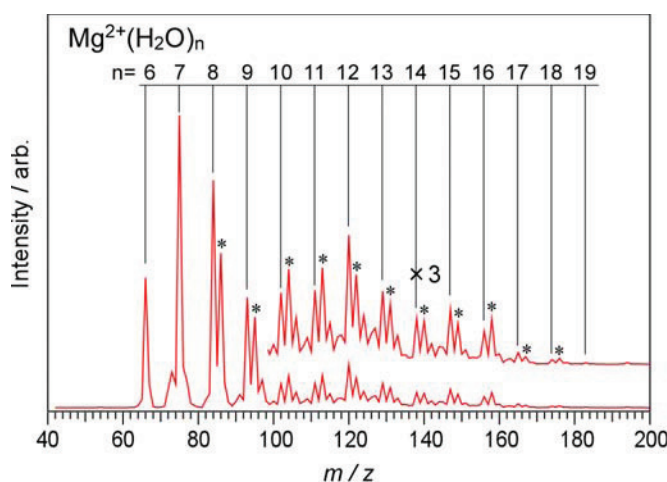


図2.  $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$ の質量スペクトル \*をつけたピークは不純物のアセトンを含んだクラスター。

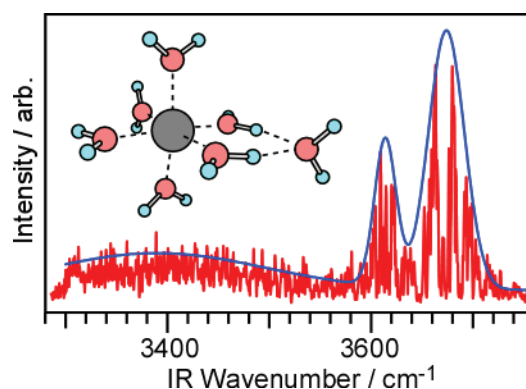


図3.  $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ の赤外光解離スペクトル 挿入図は $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_7$ の最安定構造