

## 1P019

アセトアニリド水和クラスターにおけるイオン化誘起水分子マイグレーションに関する研究  
(九大院理) ○原田諭, 島崎結佳, 迫田憲治, 関谷博

### 【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質—溶媒相互作用を支配する重要な分子間相互作用の 1 つである。例えば、実際の生体中では、生体分子が多数の水分子に取り囲まれた水溶液の状態が存在しており、生体分子と水分子との間には、多くの分子間水素結合が形成されている。しかしながら、このような水溶液中における水素結合は、固定されている訳ではなく、熱ゆらぎに起因した水素結合の組み換えが頻繁に生じていると予想される。現在まで、水素結合の基礎的な知見を得るために、孤立気相中において数多くの水和クラスターの研究がおこなわれてきたが、それらのほとんどは、安定構造の決定など水素結合の静的な側面に焦点を当てたものであり、水素結合の組み換えのような動的な側面に焦点を当てた研究例は、非常に限られていた。最近、我々は、水素結合の動的な側面を微視的な視点から理解するために、単純な水和クラスターにおける水素結合の組み換えに注目して研究を進めてきた。

昨年のも分子科学討論会では、超音速ジェット法を用いて生成したアセトアニリド水和クラスター(AA-H<sub>2</sub>O)をイオン化することで生じる水分子のマイグレーションを報告した(図 1)。基底状態のAA-H<sub>2</sub>Oでは、AAのNH基に水分子が水素結合したNHクラスターとCO基に水分子が水素結合したCOクラスターの 2 種類の異性体が存在している。各異性体の 0-0 バンドを経由してイオン化した場合、AAに生じる+1 価の正電荷とδ+の部分電荷をもつ水分子のH原子とが互いに反発した結果、カチオン状態において、水分子がCO基からNH基へマイグレーションすることを明らかにした。

本討論会では、AA-H<sub>2</sub>Oにおいて生じる水分子マイグレーションに関して更に詳細な情報を得るため、S<sub>1</sub>状態におけるAA-H<sub>2</sub>O、及び内部エネルギーを制御した状態でのAA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>Oの気相赤外スペクトルを測定した。

### 【実験】

超音速ジェット法により生成したAA-H<sub>2</sub>OのS<sub>1</sub>状態のIR-dipスペクトル、及び 2 波長のレーザーを用いて内部エネルギーを小さくした状態でのAA<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>OのIR-dipスペクトルを測定した。また、TD-DFT法(M06-2X/6-31++G\*\*)を用いてS<sub>1</sub>状態におけるAA-H<sub>2</sub>Oの振動スペクトルを計算した。

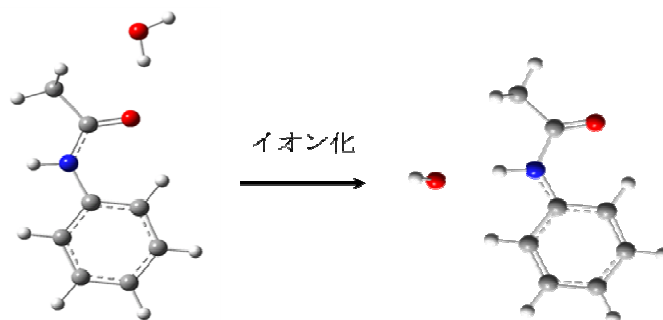


図 1 イオン化によって誘起される CO 基から NH 基への水分子マイグレーション

## 【結果・考察】

図 2 に蛍光検出によって測定した $S_1$ 状態のIR-dipスペクトル, 及び, TDDFT法とDFT法によって得られた理論スペクトルを示す. 図 2(a)に示すNHクラスターのIR-dipスペクトルでは,  $3382\text{cm}^{-1}$ に $S_0$ 状態におけるNH伸縮振動バンドが観測されているのに加え, そこから  $62\text{cm}^{-1}$ レッドシフトした  $3322\text{cm}^{-1}$ に新たなバンドが観測されている. 理論スペクトルでは,  $S_0$ 状態に比べ,  $S_1$ 状態のNH伸縮振動バンドのほうがレッドシフトした位置に予測されている. よって,  $3322\text{cm}^{-1}$ に観測されたバンドを $S_1$ 状態におけるNHクラスターのNH伸縮振動バンドに帰属した. 図 2(a)のIR-dipスペクトルでは, 非常に小さなdipしか観測されなかった. これは, 赤外吸収によって水分子が解離したのちに生じるモノマー分子が, 蛍光を発するため, dipが十分深くならなかったと考えている. 一方, 図 2(b) に示すCOクラスターのIR-dipスペクトルでは,  $3472\text{cm}^{-1}$ ,  $3495\text{cm}^{-1}$ ,  $3682\text{cm}^{-1}$ にバンドが観測された. 理論スペクトルとの比較から,  $3472\text{cm}^{-1}$ , 及び  $3495\text{cm}^{-1}$ のバンドは, それぞれ $S_0$ , 及び $S_1$ 状態における水素結合したOH基のOH伸縮振動,  $3682\text{cm}^{-1}$ のバンドは,  $S_1$ 状態における水素結合を形成していないOH基のOH伸縮振動に帰属した ( $S_0$ の free OH伸縮振動バンドも重なっている). 図 2の結果から,  $S_1$ 状態におけるNHクラスターとCOクラスターのIR-dipスペクトルの形状が異なることから,  $S_1$ 状態では水分子はマイグレーションしていないことが分かった.

図 3 にクラスターカチオンのNH伸縮振動領域のIR-dipスペクトルを示す. 図 3(a), 及び(b)は, それぞれ(1+1)REMPI, 及び(1+1')REMPI過程でイオンを生成したときのIR-dipスペクトルである. また, NHクラスターの0-0バンドを経由した(1+1)REMPI過程で生成したイオンのIR-dipスペクトルを(c)に示す. (a)に比べて(b)のスペクトルでは, NH伸縮振動バンドの分裂がより明瞭に観測されており, (c)のスペクトルの形状に類似している. (a)では, スペクトルがブロードなためにバンドの分裂が潰れていたが, (a)に比べて, (b)のスペクトルでは, クラスターの持つ内部エネルギーが小さいため, スペクトルがシャープになったと考えられる.

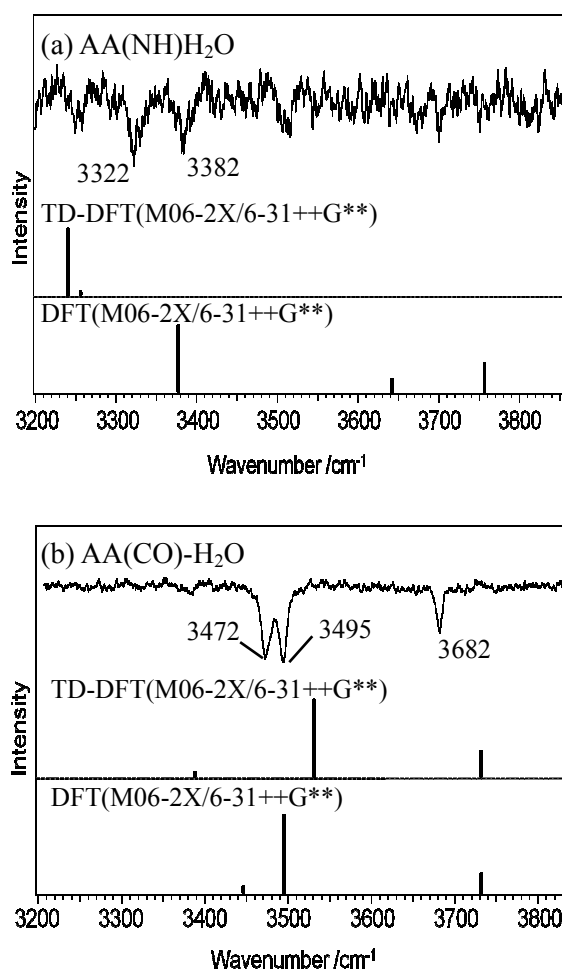


図 2  $S_1$ 状態のIR-dipスペクトル

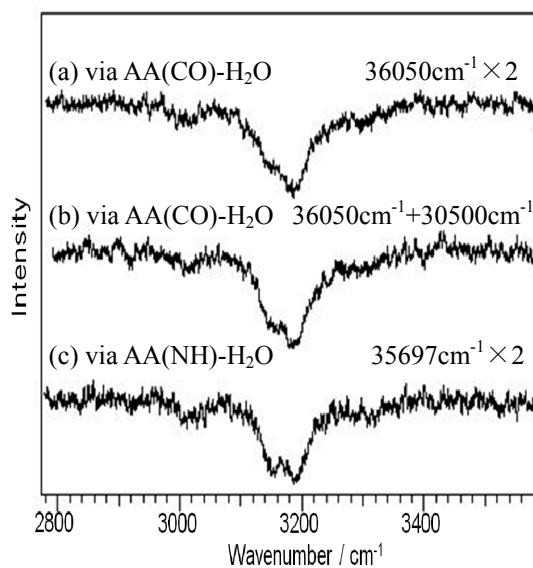


図 3 内部エネルギーを抑えた時のクラスターイオンのIR-dipスペクトル