

## 2P006

### 5-ヒドロキシインドール水和クラスターの孤立気相分光：水和構造ゆらぎの観測

(九大院理) 迫田憲治, 河野友輝, 関谷博

### Gas-phase spectroscopy of hydrated 5-hydroxy indole: fluctuation of hydration structure

(Kyushu Univ.) Kenji Sakota, Yuki Kouno, Hiroshi Sekiya

#### 【序論】

水溶液中に溶存する溶質分子は、周りを取り囲む水分子と分子間水素結合を形成している。よって、水溶液中での分子の溶存状態やその化学反応を理解するためには、溶質近傍に形成される溶質-溶媒間の分子間水素結合を詳細に調べる必要がある。溶質-溶媒間の分子間相互作用を微視的レベルで明らかにするために、超音速ジェット冷却された分子クラスターのレーザー分光が盛んに行われてきた。特に、波長可変の赤外光源が比較的容易に利用できるようになってからは、水素結合が関与する  $3\mu\text{m}$  帯の赤外振動スペクトルを測定することが可能となり、溶質-溶媒間の水素結合ネットワークの構造や水素結合の結合様式といった、水素結合の「静的な側面」に関する理解は大きく進んだ。しかしながら、超音速ジェット法によって生成された分子クラスターは極低温に冷却されているため、化学反応にとって重要な「溶媒和構造のゆらぎ」に関しては、未だ十分に理解されていない。分子クラスターカチオンは、比較的大きな結合エネルギーをもつため、クラスターの解離を引き起こすことなく、多くの内部エネルギーを蓄えることが可能である。我々は、このアイデアに基づいて、大きな内部エネルギーをもつ「ホット」な水素結合クラスターにおける分子間水素結合の組み替えと水和構造のゆらぎに関して研究を進めてきた。本研究では、分子内に OH 基と NH 基をもつ 5-ヒドロキシインドール (5HI) の水和クラスターに注目し、気相赤外分光および量子化学計算を適用することによって、水和構造のゆらぎに関して研究を行った。

#### 【実験・計算手法】

超音速ジェット法によって気相中に  $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$  を生成し、共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル、 $S_0$  および  $D_0$  状態における赤外スペクトルを測定した。また、M06-2X/aug-cc-pVDZ を用いて、 $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$  の結合エネルギーおよび理論赤外スペクトルを計算した。量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。

#### 【結果と考察】

5HI モノマーに関しては、回転線まで分離されたレーザー誘起蛍光励起スペクトルが測定されており (JPC A, 116, 7873 (2012)), OH 基がインドール環の NH 基と逆方向を向いた *anti*-5HI と、同じ方向を向いた *syn*-5HI が観測されている。  $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$  の REMPI スペクトルを図 1 に示す。また、図 1 に観測されている振電バンドのうち、矢印で示した (a)~(c) のバンドをプローブしたときに得られる  $S_0$  状態の赤外スペクトルを図 2 に示す。図 2

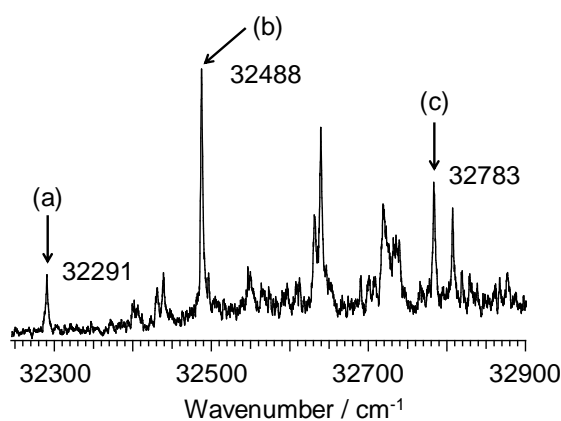


図1  $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$ のREMPIスペクトル

中に示す  $5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1$  の安定構造から予測される理論赤外スペクトル(棒スペクトルとして表示)との比較から、図 2(a)および(b)は、水分子が OH 基に水素結合した  $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$  ということは分かるが、*syn* 体か *anti* 体かまでは判別出来ない。ここで、図 1 の振電バンドの強度を見てみると、低波数側の(a)バンドに比べ、高波数側の(b)バンドが強く観測されている。この強度比は、 $5\text{HI}$  モノマーの REMPI スペクトルにおける *syn* 体および *anti* 体の強度比と極めて類似しているため、図 2(a)を *syn*- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$ 、(b)を *anti*- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$  に帰属した。また、図 2(c)は、水分子が NH 基に水素結合した *anti*- $5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1$  に帰属できる。

*anti*- $5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1$  および *anti*- $5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1$  を光イオン化して生成した  $[5\text{HI}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  の赤外スペクトルを図 3(a)および(b)に示す。また、図 3 中に示す安定構造から予測される理論赤外スペクトルを図 3(d)および(e)に示す。理論スペクトルとの比較から、図 3(a)に観測されている  $3452\text{cm}^{-1}$  のバンドは、 $5\text{HI}$  の自由 NH 伸縮振動に帰属できる。また、図 3(a)には、 $2990\text{cm}^{-1}$  付近をピークとした非常にブロードな吸収が観測されており、これは水素結合した OH 伸縮振動に帰属出来る。以上から、図 3(a)を水が  $5\text{HI}$  の OH 基に結合した  $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  に帰属した。一方、図 3(b)には、 $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  に起因する自由 NH 伸縮振動が  $3452\text{cm}^{-1}$  に観測されていることに加え、自由 OH 伸縮振動バンドが  $3575\text{cm}^{-1}$  に観測されている。この自由 OH 伸縮振動は、水が  $5\text{HI}$  の NH 基に結合した  $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  に起因すると考えられる。図 3(c)は、図 3 の(b)と(a)の差をとったスペクトル(図 3(b)から  $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  の寄与を取り除いたスペクトル)であるが、これは、 $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  の理論スペクトル(図 3(e))とよく一致する。よって、図 3(b)では、 $[5\text{HI}(\text{OH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  と  $[5\text{HI}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$  とが共存していることが分かった。以上の結果から、 $S_0$  状態において  $5\text{HI}$  の NH 基に水素結合していた水分子は、光イオン化によってクラスターが内部エネルギーを獲得することにより、NH 基と OH 基の間を移動する、即ち、水和構造ゆらぎを起こすことが明らかとなった。

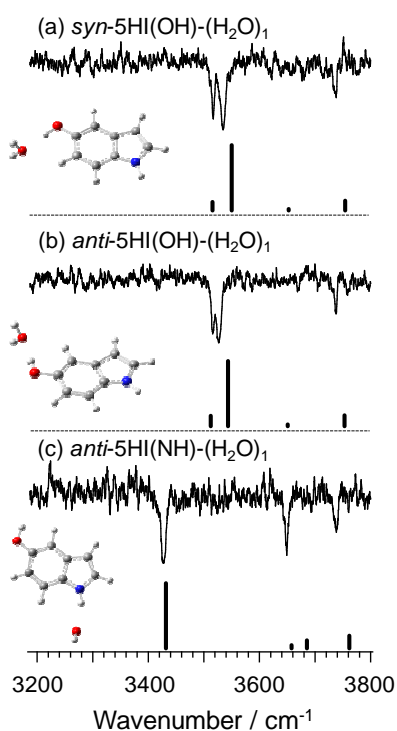


図2  $S_0$  状態における  $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$  の赤外スペクトル

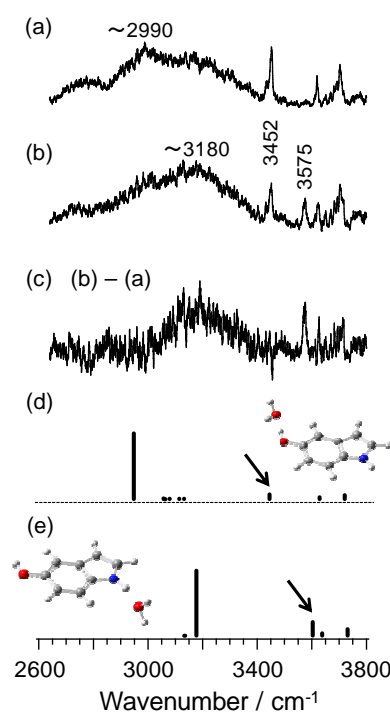


図3  $D_0$  状態における  $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$  の赤外スペクトル