

5-ヒドロキシインドール水和クラスターカチオンにおける水和構造組み換えの観測  
(九大院・理) ○池田 貴将、迫田 憲治、関谷 博

Rearrangement of hydrogen bond network in mono-hydrated  
5-hydroxyindole cluster cation

(Kyushu Univ.) ○Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

【緒言】様々な化学反応場の中でも、水溶液は最も普遍的なものの1つである。水溶液中において、溶質分子と水分子は水素結合などの相互作用を介して水和構造を形成する。その中で、溶質分子の構造に大きく影響を与える第一溶媒和圏の水和構造とそのダイナミクスに関する知見は、化学反応を分子レベルで理解する上で極めて重要である。水溶液では系内の水分子数が膨大なため、第一溶媒和圏のみの情報を引き出すことは困難であるが、孤立気相中の水和クラスターを対象としたレーザー分光であれば、系の分子数を1分子レベルで制御できるため、溶質分子近傍の水和構造を直接調査できる。特に、溶質分子に水分子が1つ結合した1水和クラスターは、溶質-溶媒分子間の相互作用を有する最小の系として注目され、近年、1水和クラスター中における水和構造ダイナミクスの研究が重点的に行われている。本発表では、分子内に2つの水素結合サイト（OH基とNH基）をもつ5-ヒドロキシインドール（5HI 図1参照）を溶質とした1水和クラスターカチオン（ $[5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ ）において観測された水和構造組み換えについて報告する。

【手法】超音速ジェット法によって生成した5HI水和クラスターについて、2波長共鳴2光子イオン化（ $(1+1')$ R2PI）スペクトル、光イオン化効率（PIE）スペクトル、赤外スペクトル（ $S_0$ 状態：IR-dipスペクトル、 $D_0$ 状態：赤外光解離（IRPD）スペクトル）を測定した。また、図2のように、水和構造組み替えの生成物に由来する赤外バンド強度を計測しながら、イオン化用レーザー（ $\nu_2$ ）を波長掃引することで、 $D_0$ 状態における生成物の出現しきい値を測定した。さらに、DFT計算（M06-2X/aug-cc-pVTZ）によって、各異性体の相対安定化エネルギーの算出および基準振動解析を行った。

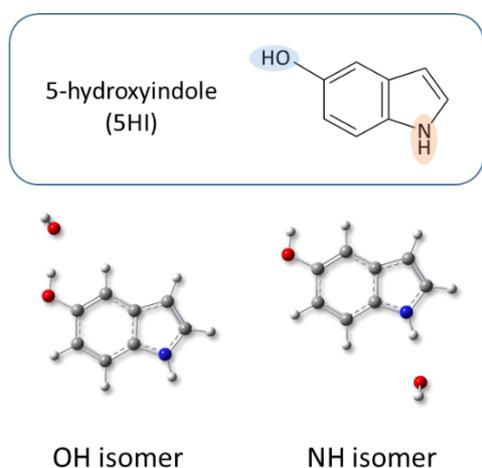


図1 5HI、および  $S_0$  状態における  $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$  の構造

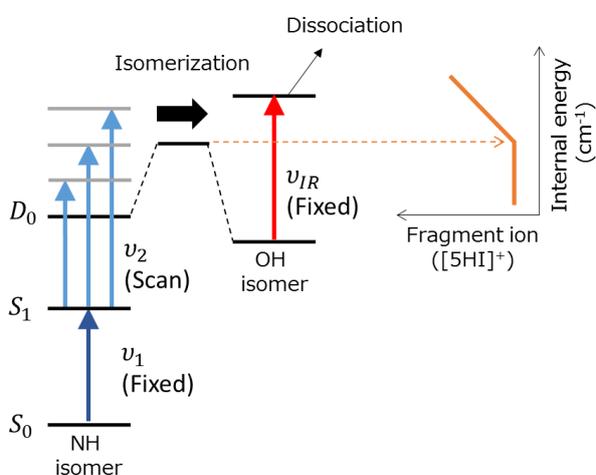


図2 生成物の出現しきい値測定のスキーム

【結果・考察】 $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$ には、OH 基もしくは NH 基に水分子が結合した 2 種類の異性体 (OH isomer および NH isomer) が存在する (図 1)。図 3 に、各異性体のオリジンバンドを経由して生成したクラスターカチオンの  $\text{D}_0$  状態における IRPD スペクトルおよび DFT 計算の結果を示す。OH isomer をイオン化した場合 (図 3a) は、主に 3 本のバンドが観測され、これらは全て  $[\text{OH isomer}]^+$ 由来のバンドに帰属される。一方、NH isomer をイオン化した場合 (図 3b)、理論計算との比較から  $3500\text{ cm}^{-1}$  より高波数の領域で観測される 3 本のバンドは  $[\text{NH isomer}]^+$ に帰属されるが、最も低波数側に観測されるバンドは  $[\text{NH isomer}]^+$ に帰属できない。このバンドは、 $[\text{OH isomer}]^+$ がもつ NH 基の自由伸縮振動 (Free NH) バンドとよく一致している。しかし、 $[\text{NH isomer}]^+$ は自由な NH 基をもたない構造であるため、Free NH バンドの出現は、 $[\text{NH isomer}]^+$ の一部が自由な NH 基をもつ異性体、例えば  $[\text{OH isomer}]^+$ に変化していなければ説明できない。この結果は、 $[\text{NH isomer}]^+$ において水和構造の組み換えが生じていることを明確に示している。

次に、各異性体のオリジンバンドを経由して PIE スペクトルを測定したところ、イオン信号の鋭い立ち上がりが観測された。この鋭い立ち上がりは、各異性体の  $\text{D}_0$  状態における零点振動準位への遷移に対応しており、 $[\text{NH isomer}]^+$ が  $\text{D}_0$  状態で確かに安定構造であることが分かった。また、PIE スペクトルの結果から、 $[\text{NH isomer}]^+$ の断熱イオン化エネルギーを決定することができる。よって、図 2 に示すスキームに従って水和構造組み換えの生成物の出現しきい値を決定できれば、これから断熱イオン化エネルギーの値を差し引くことによって、 $[\text{NH isomer}]^+$ から見た水和構造組み換えの活性化障壁の上限を実験的に求めることができる。図 4 に生成物の出現エネルギーの測定結果を示す。横軸は  $(v_1 + v_2)$  のエネルギーから NH isomer の断熱イオン化エネルギーを差し引いた値、すなわち、 $[\text{NH isomer}]^+$ の内部エネルギーに対応している。図 4 では、 $[\text{NH isomer}]^+$ の零点準位から約  $2000\text{ cm}^{-1}$  ほど高いエネルギー領域から、フラグメントイオンの信号が立ち上がっている。フィッティングの結果から、 $[\text{NH isomer}]^+$ から見た活性化障壁の上限値は  $1987 (\pm 30)\text{ cm}^{-1}$  と求められた。当日は、これらの結果から得られたエネルギーダイアグラムと内部エネルギーとの関係も含めて、水和構造ダイナミクスについて議論する。

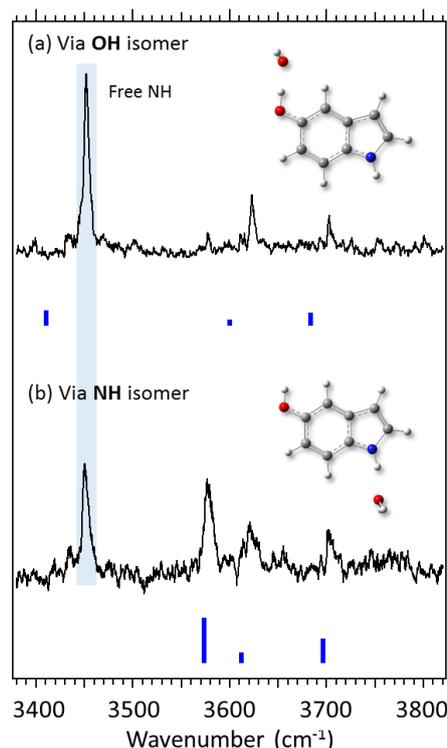


図 3 (a)  $[\text{OH isomer}]^+$ 、(b)  $[\text{NH isomer}]^+$ の IRPD スペクトル。下部の棒スペクトルは DFT 計算から得られた理論スペクトルで、対応する構造を図中に示している。

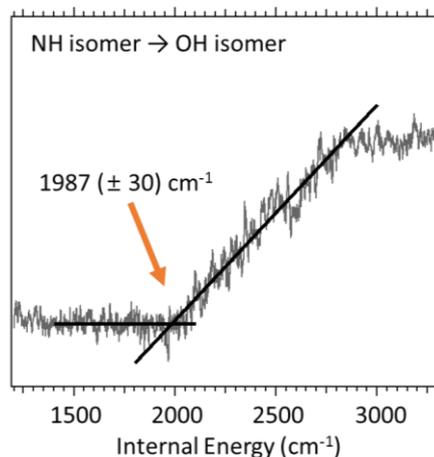


図 4 水和構造組み換え反応の生成物出現しきい値測定。 $v_1$ は NH isomer のオリジンバンド、IR 光は Free NH バンドに固定した。Free NH バンドの吸収があると、 $[\text{5HI}]^+$ がフラグメントイオンとして生成するため、 $[\text{5HI}]^+$ を検出している。