

レーザー分光法を用いた 気相プロトン化ヒスチジンの水素結合構造の研究

(北里大院理¹・北里大理²) ○近藤誠¹・笠原康利²・石川春樹²

Laser spectroscopic study on the hydrogen-bonding structure of
protonated histidine in the gas-phase

(Kitasato Univ.) ○Makoto Kondo, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】ヒスチジン(His)は、側鎖にイミダゾール環を有するアミノ酸で、しばしば酵素反応における活性中心となる。このことから、生物学的メカニズムにおいて His の分子間相互作用および分子構造が重要な役割を果たしていることが考えられる。我々は His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、プロトン化ヒスチジン-メタノールクラスター、HisH⁺-(MeOH)_n (n = 1, 2)の赤外スペクトル測定と理論計算により構造決定を行ってきた[1]。

n = 1 の赤外スペクトルおよび計算による安定構造を Fig. 1 に示した。n = 1 は、MeOH が側鎖のイミダゾール環またはカルボキシル基(COOH)に水素結合する二種類の安定構造が存在することが分かった。また、HisH⁺内のプロトン(H⁺)付加位置がそれぞれイミダゾール環の N またはアミノ基となることが計算から確認されたことから、MeOH 付加位置および H⁺付加位置の間の相関が示唆された。

この相関に対する考察のため、HisH⁺に親和力が異なるプロトン受容分子を付加させた計算を行った。その結果、詳細は講演で述べるが、分子間水素結合位置によって H⁺付加位置の安定性が決まることが明らかになった。この考察の過程でプロトン親和力の大きなイミダゾール(Im)やトリメチルアミンが HisH⁺に水素結合すると、それらの分子が HisH⁺から H⁺を引き抜くと共に、中性 His が双性イオンとなる安定な構造が得られた。これまで気相分子クラスターにおける双性イオン生成の報告は少ない。そこで本研究では、双性イオン形成が計算で予想される Im をプロトン受容分子として用いた His-H⁺-Im クラスターの赤外分光から双性イオン構造形成について研究を行った。以後、側鎖のイミダゾール環およびプロトン受容分子のイミダゾールを区別するためにそれぞれを Im_{His}, Im_B とよぶ。

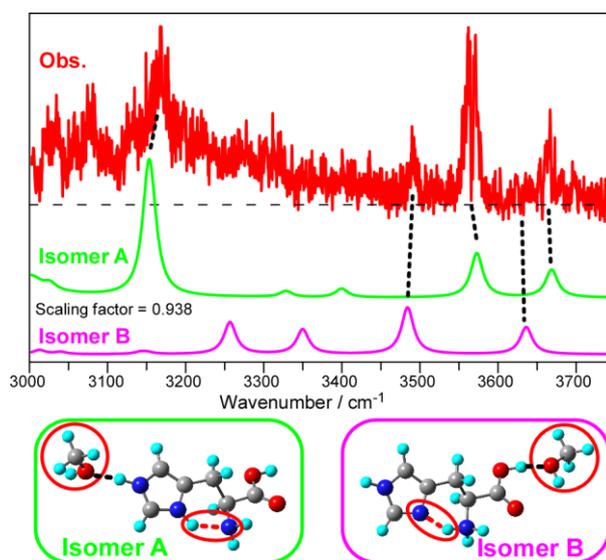


Fig. 1 HisH⁺-(MeOH)の赤外スペクトル
および安定構造

【実験】本研究ではヒスチジン塩酸塩/イミダゾール混合メタノール溶液を試料として、エレクトロスプレーイオン化法により His-H⁺-Im クラスターを生成した。実験には既報のイオント

ラップ分光装置[2,3]を用いた。キャピラリーを通して真空槽に導入されたイオンを、オクタポールイオンガイドでトラップした後、イオンベンダーで90°方向に誘導し、第一の四重極質量選別器で目的のクラスターを選別した。その後、赤外光を照射し、赤外光解離分光を行った。赤外吸収が起こるとクラスターが振動励起し、解離して HisH⁺を生成する。この HisH⁺を第二の四重極質量選別器で選別し検出した。また、量子化学計算による構造最適化および基準振動解析を行った。計算レベルは M05-2X/6-31++G(d,p)とした。実測の赤外スペクトルと計算による予測を比較し、構造決定を行った。

【結果と考察】まず、質量スペクトルの測定により His·H⁺·Im クラスターの生成を確認した。次に、His·H⁺·Im について、3400 - 3650 cm⁻¹の領域の赤外スペクトルを測定し、Fig. 2 に示した。この領域には His の NH/OH 伸縮

および Im の NH 伸縮が現れる。その結果、3498 cm⁻¹に明確なバンドを確認した。これは、その波数から Im_{His} および Im_B に存在する free NH 伸縮振動バンドが重なって現れたものと容易に帰属できる。量子化学計算により得られた最安定構造を Isomer A とし、その構造と赤外スペクトルを Fig. 2 に示している。Isomer A では、Im_B が HisH⁺の COOH から H⁺を引き抜き、His が中性になっている。そのため、COOH の free OH 伸縮振動のバンドは存在しない。中性 His は双性イオン構造をとっている。計算による 2 番目に安定な構造 Isomer B は、Im_{His} の NH に Im_B がプロトン受容体として分子間水素結合し、さらに Im_{His} の N に H⁺が付加し、アミノ基と分子内水素結合した構造である。この構造では COOH の free OH 伸縮振動バンドが現れる。しかし実測のスペクトルでは、その位置にはバックグラウンドの揺れに埋もれる程度の信号しか認められず、Isomer B は非常に少ないことがわかる。これは、計算によるエネルギー差 ($\Delta E_0 = 2.6$ kcal/mol) と矛盾せず、我々の実験条件では双性イオン構造の Isomer A が優勢に存在していると結論できる。

本研究で得られた赤外スペクトルは気相における双性イオンの形成を強く示唆しており、貴重な例である。講演では、HisH⁺水素結合クラスターにおける水素結合位置と H⁺付加位置の相関に対する考察も併せて報告する。

本研究で得られた赤外スペクトルは気相における双性イオンの形成を強く示唆しており、貴重な例である。講演では、HisH⁺水素結合クラスターにおける水素結合位置と H⁺付加位置の相関に対する考察も併せて報告する。

【参考文献】

- [1] 近藤 誠, 笠原 康利, 石川 春樹 第 8 回分子科学討論会 2P013 (2014)
- [2] Fujiwara, et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8169 (2009).
- [3] Ishikawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).

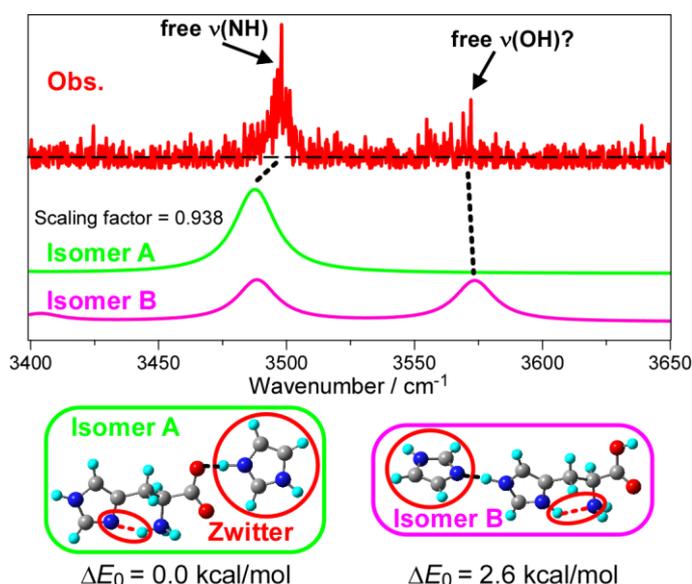


Fig. 2 His·H⁺·Im の赤外スペクトルおよび安定構造

1A03

(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン-水クラスターのピコ秒時間分解赤外分光 —分子内電荷移動反応と溶媒再配向の実時間観測—

(東工大資源研¹, 北里大理²) ○松山沙織¹, 関口翼², 宮崎充彦¹, 石川春樹², 藤井正明¹

Real-time observation of intramolecular charge transfer reaction and solvent reorientation of (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-water by picosecond time-resolved spectroscopy

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology¹, School of Science, Kitasato University²) ○Saori Matsuyama¹, Tsubasa Sekiguchi², Mitsuhiko Miyazaki¹, Haruki Ishikawa², Masaaki Fujii¹

【序】分子に光を照射することにより生じる光化学反応の初期過程では、分子内部の電荷分布が変わり、周辺の溶媒分子の配向も変化する。電荷移動に対する反応系の応答を分子論的に理解することは、光化学反応を理解する上で重要である。励起状態分子内電荷移動(ICT)反応は、分子内部の電荷分布が大きく変化するため、電荷移動過程を研究する良いモデル系である。しかし、溶液中では、分子の周りには反応に直接関与しない溶媒分子も多数存在しており、特定の分子の挙動を選択的に観測することは困難である。そこで、ジェット冷却された分子クラスターを用いることにより、溶媒分子近傍の水和状態を孤立気相系に抽出し、光化学反応を分子レベルで直接観測することを試みる。

図1に示す(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシラン(CPDS)は、光励起によりジシラニル基の $\sigma_{\text{Si-Si}}$ 軌道からシアノフェニル基の π 軌道へと電子が移動し、気相中でもICT反応が生じることが知られている[1]。

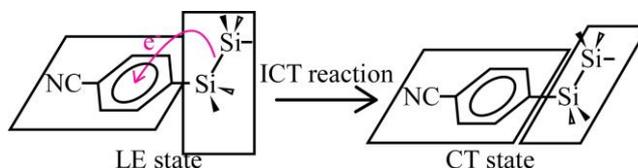


図1 CPDSの分子内電荷移動反応における構造変化

その際に逆電荷移動反応を防止するために、シアノフェニル基とジシラニル基の間の単結合が90度ねじれる大きな構造変化を伴うことも確かめられている[1]。また、水が1分子配位した水和クラスター(CPDS-W)では、電荷移動、ねじれとそれに伴う水分子の再配向(LE→CT₁)が起き、その後さらに水分子の大きな配向変化(CT₁→CT₂)が起こる2段階反応になることがナノ秒時間分解スペクトルから見出されている[2]。しかし、最初の過程はピコ秒スケールで起こるため、これら3つの反応がいかに進行するかは明らかではない。そこで、本研究ではそれぞれの過程によって特徴的なシフトを示すことが報告されている分子振動(ν_{CN} (電荷移動)、 ν_{CH} (ねじれ)、 ν_{OH} (溶媒再配向))の時間変化をピコ秒時間分解赤外分光により実時間追跡し、CPDS-Wの光励起反応において3つの過程がどのように相関し反応が進行するかを明らかにすることを目的とした。

【実験】図2にピコ秒時間分解赤外分光の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成した

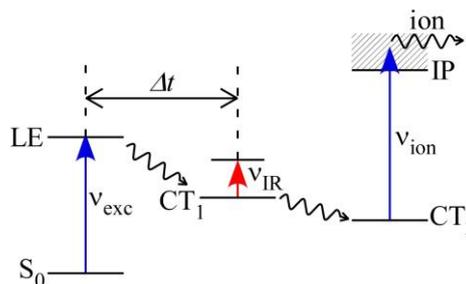


図2 ピコ秒時間分解赤外分光のスキーム

CPDS-W を 2 つのピコ秒紫外光 (ν_{exc} , ν_{ion})により、 S_1 を経由してイオン化し、そのイオン強度をモニターしておく。 ν_{ion} を照射する前、 ν_{exc} を照射してから遅延時間 Δt 後に赤外光(ν_{IR})を照射し、波長掃引する。赤外光の波長とクラスターの振動準位が共鳴すると、クラスターが振動励起により解離し、モニターしているイオン強度が減少する。よって、 S_1 励起後の過渡赤外スペクトルをイオン量の減少(dip)として観測することができる。

【結果と考察】図 3 に ν_{exc} を CPDS-W の origin バンドに固定して得た時間分解赤外スペクトルを示す。比較のため、Ishikawa らがナノ秒パルスレーザーを用いて $\Delta t = 0$ ns において測定した赤外スペクトル [2] を 1 番上に示す。 ν_{exc} 照射前の $\Delta t = -45$ ps の赤外スペクトルは S_0 状態におけるナノ秒のスペクトルと一致する。励起後 $\Delta t = 5$ ps では ν_{OH} にわずかな低波数シフトが見られ、 ν_{CN} は消失する。これより LE 状態が生成したことがわかる。この特徴は徐々に消滅していき、 $\Delta t = 55$ ps では CT_1 に対応する大きくシフトしたバンドが現れる。新たなバンドが見つからなかったこと、また次に述べる時間発展より、LE 状態の減少速度と、 CT_1 状態の増加速度が一致していることから、反応は $S_0 \rightarrow \text{LE} \rightarrow \text{CT}_1$ と進行し、LE- CT_1 間に新たな中間体などは存在しないことが確かめられた。

さらに、それぞれの反応の時定数を求めるため LE 状態、 CT_1 状態の水素結合 $\text{OH}(\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}(\text{LE}))$ 、 $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}(\text{CT}_1)$ 、 CT_1 状態における $\text{CN}(\nu_{\text{CN}}(\text{CT}_1))$ 伸縮振動バンドにおいて測定した赤外吸収強度の時間発展を図 4 に示す。フィッティングの結果、 ν_{CN} 、 ν_{OH} の時間変化はそれぞれの時定数約 480 ps、約 420 ps の単一指数関数で表された。これより水の再配向運動は電荷移動と同等、もしくは若干速いことがわかる。講演ではねじれ運動を含め、電荷移動反応における各反応の関係について議論したい。

【参考文献】

- [1]H. Ishikawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **109**, 8959(2005).
 [2]H. Ishikawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 117(2007).

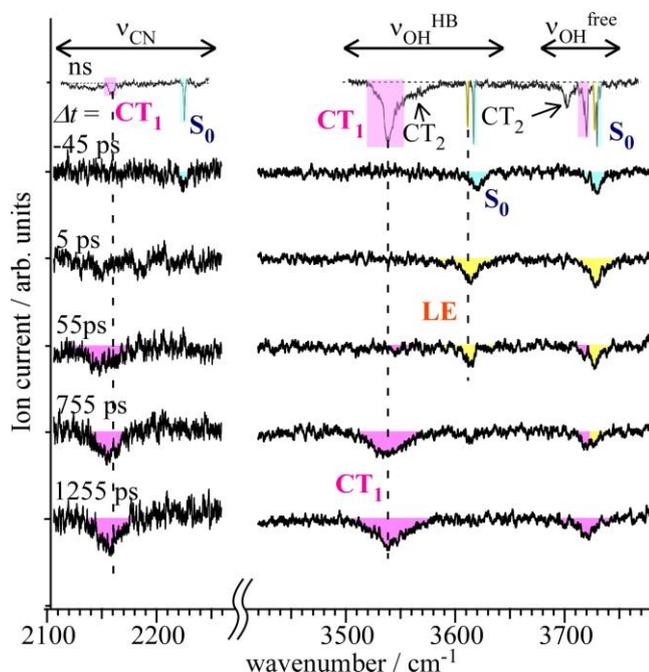


図 3 CPDS-W のピコ秒時間分解赤外スペクトル ナノ秒レーザーを用いて測定した赤外スペクトル[2]も合わせて示す。点線は時間発展で用いたバンドである。

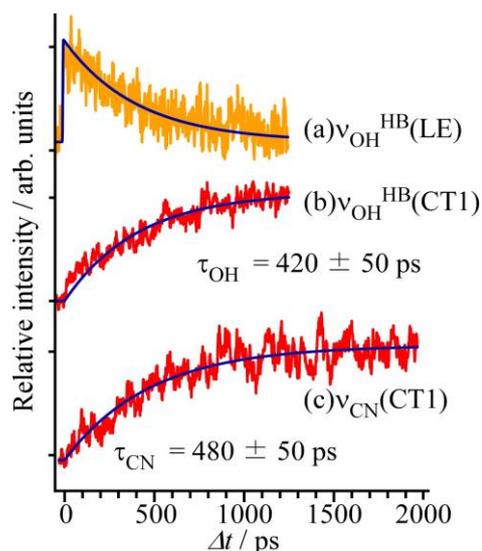


図 4 赤外光の波長を (a) $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}(\text{LE})$ 、(b) $\nu_{\text{OH}}^{\text{HB}}(\text{CT}_1)$ 、(c) $\nu_{\text{CN}}(\text{CT}_1)$ に固定した赤外吸収強度の時間発展

気相における水素結合クラスターの構造とダイナミクス

(九大院理) 関谷 博

Structures and dynamics of hydrogen-bonded clusters in the gas phase

(Fac. Sci. Kyushu Univ.) Hiroshi Sekiya

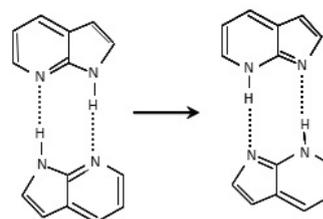
【序】プロトン・電子移動は化学、生物において最も基礎的な素過程であり、分子科学の重要課題の一つである。気相におけるレーザー分光は、クラスターサイズと電子・振動状態を選別できるので、クラスター構造とダイナミクス研究のための有力な手段である。我々は超音速ジェット装置と様々なレーザー分光法を組み合わせ、孤立分子と分子クラスターにおける水素結合とプロトン移動の研究を1980年代に開始した。単一プロトン移動のトンネル効果の研究に始まり、DNAモデル塩基対の励起状態二重プロトン移動、分子間水素結合を介した多重プロトン移動の研究へと系統的に研究を展開した。また、光誘起水分子のマイグレーションなど未解明の反応ダイナミクス研究に挑戦した。固相における分子間相互作用が分子構造と励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)にどのような効果を及ぼすかについても研究を行った。これらの研究から得られた主な成果について紹介する。

【実験】超音速ジェット冷却された水素結合二量体及び水和クラスターについて、蛍光分光法、多光子イオン化分光法、赤外イオン・蛍光ディップ法、ホールバーニング分光法などの周波数領域の分光法を用いた。7-アザインドール二量体(7AI₂)と7-アザインドール・水クラスター[7AI(H₂O)_n(n=2,3)]については、ピコ秒ポンプ・プローブ分光も行った。

【結果と考察】

(1) DNAモデル塩基対の励起状態二重プロトン移動

7-アザインドール二量体(7AI₂)は光励起で二つのプロトンが移動する励起状態二重プロトン移動(ESDPT; 図1)を行う系として長い間注目を集めてきた。Zewailらは気相でフェムト秒時間分解光イオン化の実験を行い、二つのプロトン移動が一個ずつ段階的に進む機構を主張した

図1 7AI₂のESDPT

[1]. 一方、溶液のフェムト分光から中間状態を経由しない協奏的機構が主張され[2], 世界的に激しい論争が起こった。我々は、7AI₂のH/D同位体の電子スペクトルの測定による反応速度定数のH/D同位体効果、及び振電状態を選択した励起状態の減衰時間の決定に基づいて協奏的機構でESDPTが進行すると結論した[3,4]. その後、7AI₂のESDPTが協奏的機構で進行することが、複数のグループによる量子化学計算によって支持されている[5,6].

(2) 溶媒和クラスターにおける励起状態多重プロトン移動

蛍光分光法とピコ秒ポンプ・プローブ分光法を用いて $[7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n(n=2,3)]$, $7\text{AI}(\text{alcohol})_2$ (alcohol: $\text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)の励起状態多重プロトン移動について調査した. $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ と $7\text{AI}(\text{alcohol})_2$ の励起状態三重プロトン移動 (ESTPT) が協奏的機構で起こることを明らかにした. $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ の分子間伸縮振動モード

($\sigma(1)$) またはその倍音 ($2\sigma(1)$) を励起すると励起状態の減衰時間が短くなることから $\sigma(1)$ が ESTPT を促進させるモードであることを明瞭に示した (図 2). $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ を光励起すると, 励起状態四重プロトン移動より水素結合ネットワークの再配列が優先的に起こり, 環状構造の水分子のネットワークをもつ異性体が生成する[7,8].

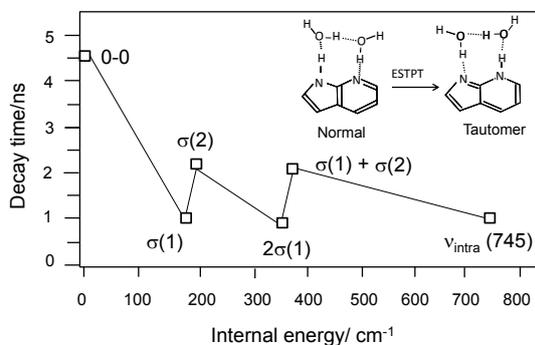


図 2 減衰時間の励起エネルギー依存性

(3) 光誘起水分子マイグレーション

アセトアニリド・水, ホルムアニリド・水の 1:1 クラスターにおいて, 水分子は CO 基または NH 基に結合する. 中性状態において C=O 基に結合していた水分子が光イオン化後に NH 基にマイグレーションすることを赤外スペクトルの観測によって明らかにした [9,10]. トリプタミン・水[11], 及び5-ヒドロキシインドール・水の 1 : 1 クラスターにおいても水分子のマイグレーションを観測し, そのメカニズムを解明した.

(4) 分子間相互作用が励起状態プロトン移動に及ぼす効果

クラスターと凝縮相との接続はクラスター科学の重要な課題の一つである. 分子間相互作用が励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 及び ESDPT にどのような影響を及ぼすかについて研究を行った. PMMA 膜中の 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF) の ESIPT の外部電場効果による制御に初めて成功した. また, 低温アセトニトリルの固相-固相相転移が結晶中にドーパされた DMHF の構造緩和と ESIPT に大きな影響を与えることを示した.

水素結合クラスターの研究は, 迫田憲治博士(九大)と行った. Gustavo A. Pino 教授 (Univ. Nacional de Córdoba), Christophe Juvet 教授 (Univ. d'Aix-Marseille) と $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n(n=2,3)$ のピコ秒時間分解分光の共同研究を行った. これらの方に感謝申し上げます.

(参考文献) [1] A. Douhal et al. *Nature* **378**, 260 (1995). [2] S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 340 (1997). [3] Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245(2005). [4] 関谷博, 迫田憲治, *Molecular Science* **8**, A0071(2014). [5] X.Yu et al. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011). [6] K. Ando et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11118 (2011). [7] G. A. Pino et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6325 (2011). [8] 関谷博, 迫田憲治, *分光研究*, 64巻2号346 (2015). [9] K. Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **115**, 626 (2011). [10] T. Ikeda et al. *J. Phys. Chem. A* **116**, 3816 (2012). [11] K. Sakota et al. *J. Chem. Phys.* **137**, 224311 (2012).

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(ν_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。

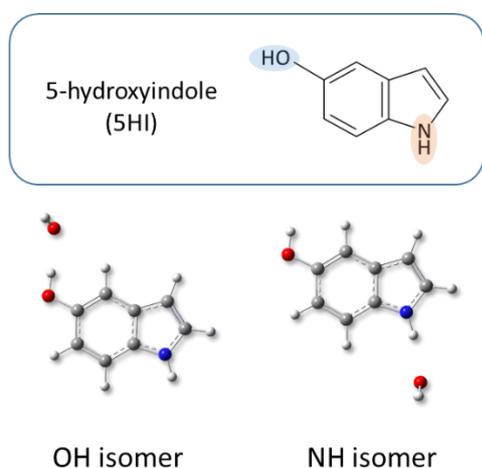


図1 5HI、および S_0 状態における $5\text{HI}-(\text{H}_2\text{O})_1$ の構造

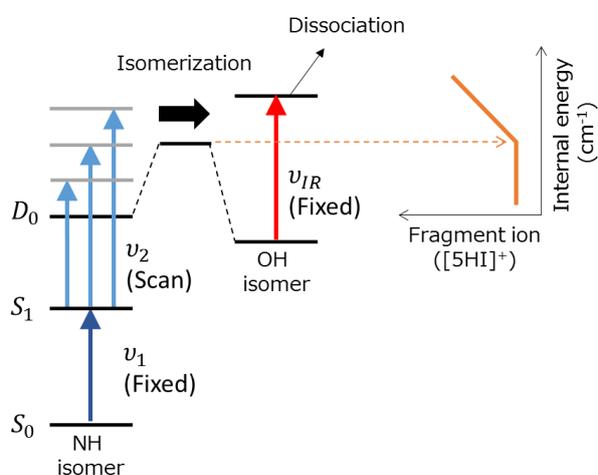


図2 生成物の出現しきい値測定のスキーム

【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 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 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 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 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 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。

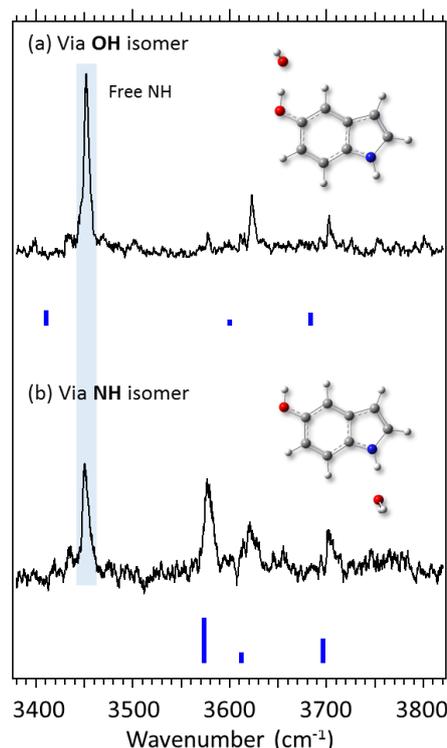


図 3 (a) $[\text{OH isomer}]^+$ 、(b) $[\text{NH isomer}]^+$ の IRPD スペクトル。下部の棒スペクトルは DFT 計算から得られた理論スペクトルで、対応する構造を図中に示している。

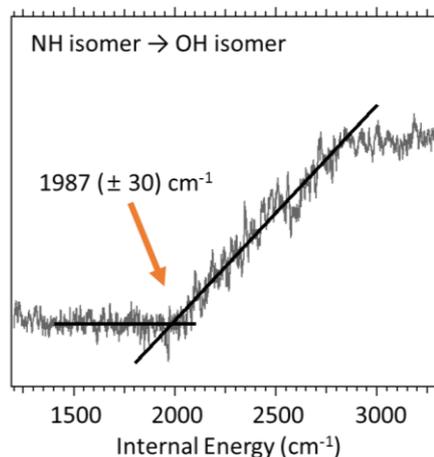


図 4 水和構造組み換え反応の生成物出現しきい値測定。 v_1 は NH isomer のオリジンバンド、IR 光は Free NH バンドに固定した。Free NH バンドの吸収があると、 $[\text{5HI}]^+$ がフラグメントイオンとして生成するため、 $[\text{5HI}]^+$ を検出している。

1A07

ピコ秒時間分解赤外分光法による 5-ヒドロキシインドール

水和クラスターのイオン化誘起異性化反応ダイナミクスの実時間観測

(東工大・資源研¹, 九大院理²) 内藤あゆみ¹, 池田貴将², 宮崎充彦¹, 迫田憲治², 関谷博², 藤井正明¹

Picosecond time-resolved IR spectroscopy of 5-hydroxyindole water cluster

—Real-time observation of photoionization-induced water migration dynamics—

(Tokyo Tech¹, Kyushu Univ²) Ayumi Naito¹, Takamasa Ikeda², Mitsuhiro Miyazaki¹, Kenji Sakota², Hiroshi Sekiya², Masaaki Fujii¹

【序】 多くの化学反応は溶液中で起こり、溶媒和構造は分子の反応性や構造決定に大きな役割を果たしている。特に溶質分子と直接相互作用する第一溶媒和圏にある溶媒分子の動的挙動は化学反応の原理や溶液中の分子構造を理解する上で非常に重要である。気相分子クラスターは系のサイズや分子の配向を特定できるため、反応中心である溶質-溶媒間の溶媒和ダイナミクスを詳細に理解するための理想的な系である。この分子クラスターを用いて分子間結合サイトを 2 個以上有する系における異性化反応ダイナミクスが集中的に研究されている[1,2]。

5-ヒドロキシインドール(5HI)は OH 基と NH 基、2つの水素結合サイトを有する系である。したがってその水クラスター(5HI-W)は、Fig.1 に示すように水分子が NH 基に水素結合した NH 型異性体と、OH 基に水素結合した OH 型異性体の 2 種類の異性体が中性状態で安定に存在する。池田らは、5HI-W

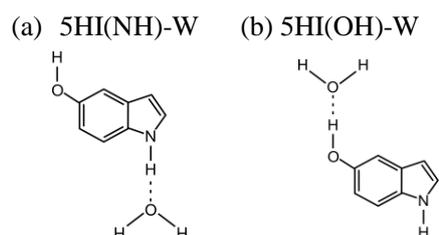


Fig.1 水素結合サイトの違いによる 5HI-W の異性体 (a)NH 型, (b)OH 型

クラスターを光イオン化し、イオン状態の赤外スペクトル測定からイオン化が水和構造に与える影響について報告している[3]。その結果 NH 型を光イオン化した場合、NH 型と OH 型両方の特徴を示す振動バンドが観測されたことから、水分子が NH 基から OH 基へと移動した後に再び NH 基へ戻る、平衡反応を含んだ異性化を指摘した[3]。しかし構造変化の始状態と終状態を観測した彼らの報告だけでは、異性化反応を裏付ける反応速度や経路が不明のままである。そこで本研究では[5HI-W]⁺中の水分子の反応経路と反応速度を明らかにするために、ピコ秒時間分解赤外分光法を用い水和構造変化のダイナミクスを実時間で観測することを試みた。

【実験】 Fig.2 にピコ秒時間分解赤外スペクトルの励起スキームを示す。ピコ秒紫外レーザーを用いて 5HI-W をイオン化し、そのイオン量をモニターする。イオン化後、遅延時間においてピコ秒波長可変赤外レーザー(ν_{IR})を照射し OH、NH 伸縮振動領域を波長掃引する。赤外吸収が生じると、クラスター解離に伴いモニターしているイオン量が減少するため、赤外吸収をイオン強度の減少として検出できる。遅延時間を変えた測定を行うことで、光イオン化後のクラスターの構造変化を実時間で追跡することができる。

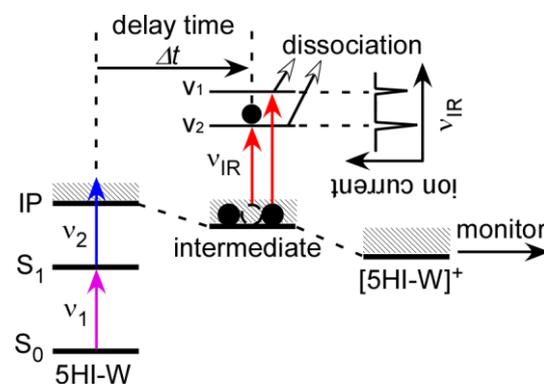


Fig.2 ピコ秒時間分解赤外分光法の励起スキーム

【結果・考察】

Fig.3 に 5HI-W の S_1 - S_0 REMPI スペクトルを示す。Fig.3 の上段にナノ秒レーザーを、下段にピコ秒レーザーを用いて測定した結果を示す。スペクトルは池田らの報告を再現しており 32487 cm^{-1} に OH 型異性体、 32784 cm^{-1} に NH 型異性体の 0^0 バンドがそれぞれ他のバンドからはっきりと分離して観測できた。したがって、各異性体を選択的に励起して時間分解測定が可能であることを確認できた。

Fig.4 に NH 型のクラスターを選択的にイオン化した際の時間分解赤外スペクトルを示す。得られた振動バンドは、池田らの報告[3,4]を基に帰属した。イオン化前 3 ps では、 3425 cm^{-1} に水素結合した NH 伸縮振動(S_0 状態)が現れており、NH 型異性体を選択的にプローブできていることが確認できる。イオン化後はこのバンドが消失し、 3105 cm^{-1} にブロードな吸収が、 3578 cm^{-1} にシャープな吸収が現れた。これらはナノ秒実験でのイオン状態における振動数との一致から、水素結合した NH 伸縮振動($\nu_{\text{NH}}^{\text{Hb}}$)、水素結合していない OH 伸縮振動($\nu_{\text{OH}}^{\text{free}}$)に帰属できる。したがって水分子はイオン化直後もまた NH 基に結合していると言える。イオン化後 15 ps まで観測したが、スペクトル形状は変化せず OH 型の振動は現れなかった。これは少なくともイオン化後 15 ps までは、水分子は依然 NH 基に結合しており、異性化反応が起きていないことを示唆する。Tanabe らが

報告した、アセトアニリド・水クラスターの光イオン化に伴う水の異性化反応ダイナミクス[1]は 5 ps 以内で反応が完結しているため、池田らが報告した異性化反応は水の移動が大幅に遅くなっていることを意味する。講演では各バンドの時間発展の結果などを含め、イオン化に伴う異性化反応ダイナミクスについて議論する予定である。

【参考文献】

- [1] K.Tanabe et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6604 (2012).
- [2] M.Fujii and O.Dopfer *Int. Rev. Phys. Chem.* **31**, 131 (2012).
- [3] 池田貴将ら, 95 回日本化学会春季年会, 1H3-29 (2015).
- [4] 迫田憲治ら, 第 7 回分子科学討論会, 2P006 (2013).

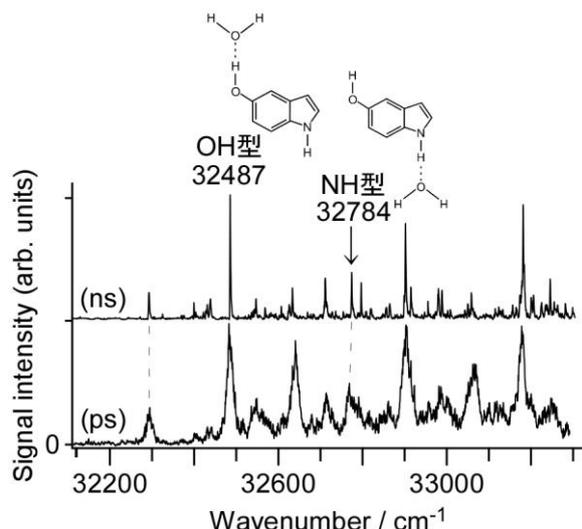


Fig.3 ナノ秒、ピコ秒レーザーを用いて測定した 5HI-W の REMPI スペクトル

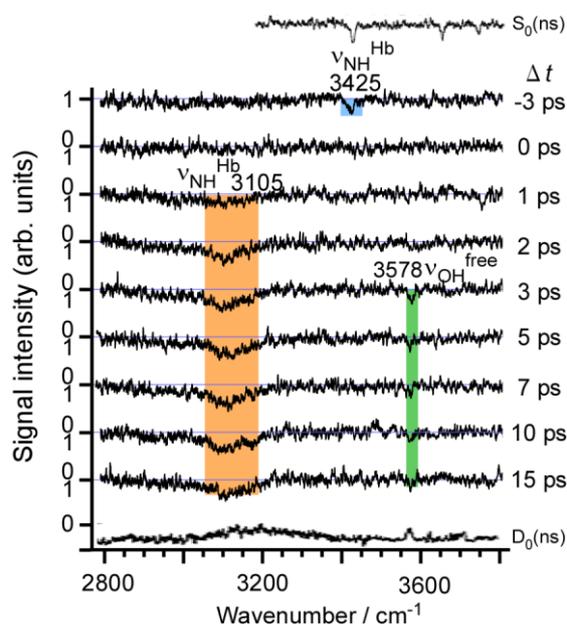


Fig.4 [5HI(NH)-W]⁺の時間分解赤外スペクトル

1A08

水クラスターにおける水素結合ネットワークと水分子の振動数

(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○赤瀬 大, 相田 美砂子

Hydrogen bonding networks and vibrational frequencies of water molecules in water clusters

(Hiroshima Univ., Center for Quantum Life Sciences) ○Dai Akase, Misako Aida

【緒言】 水の溶媒としての重要性から、水クラスターおよび水分子を含むクラスターが盛んに研究されている。水分子の OH 伸縮振動は赤外分光法により実測でき、その振動数は水素結合の強さを反映して変化するため、クラスター構造の推定や水素結合の強さの尺度に利用される。水分子の水素結合の強さは、水素結合に関与する分子だけではなく、水素結合ネットワークを介して他の水分子から影響を受ける。そのため、水分子の OH 伸縮振動の振動数とクラスターの局所的あるいは非局所的な水素結合ネットワークとの対応についての情報は有用である。そこで、本研究では水クラスター 6 量体の様々な異性体について、水分子の OH 伸縮振動の調和振動数とクラスターの水素結合ネットワークを解析した。

【計算方法】 様々な水クラスター 6 量体 ($(\text{H}_2\text{O})_6$) の異性体を MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化した。得られた安定構造の水素結合距離 ($r(\text{OH}\cdots\text{O})$) および角度 ($\theta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$) から水素結合を判定し、水クラスターの水素結合ネットワークを決定した。ある水分子が水素ドナーとして関与している水素結合の数と水素アクセプターとして関与している水素結合の数から、水分子の水素結合のタイプを分類し、記号 D_nA_n で表した。例えば、D1A2 の分子は水素ドナーとして 1 本、水素アクセプターとして 2 本、合計 3 本の水素結合に関与しており、水素結合していない OH を 1 つ有する。

安定構造に対して MP2/aug-cc-pVDZ レベルで基準振動解析を行い基準振動モードと調和振動数を求めた。さらに、各水分子の OH の伸縮振動座標、HOH の変角振動座標および分子間振動の基準振動座標を用いて potential energy distribution (PED) を計算した。ただし、水素結合ドナーになっていない水分子が存在する場合は、その水分子の 2 つの OH の対称伸縮振動座標と逆対称伸縮振動座標を伸縮振動座標の代わりに用いた。PED の値により OH の伸縮振動数領域の基準振動をそれぞれ単一の OH の伸縮振動あるいは単一の水分子の OH 対称伸縮振動、逆対称伸縮振動に対応させた。

構造最適化および基準振動解析は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】 構造最適化により 152 種類の水クラスター 6 量体の異性体の安定構造を得た。ゼロ点エネルギー補正したエネルギーを比較すると、それらの構造は相対エネルギー 36 kJ/mol の範囲に存在し、最安定構造から 10 kJ/mol 以内に 61 種類の構造が存在する。152 種類の安定構造の水素結合ネットワークを解析すると、62 種類の水素結合ネットワークに分類された。

152 種類の安定構造の 1824 (=152×6×2) の OH 伸縮振動を PED に基づいて、それぞれある OH に対応させた。Figure 1 に、対応させた OH の水分子とその OH が水素ドナーとして水素結合している水素アクセプターの水分子の水素結合のタイプにより分類した OH 伸縮振動の調和振動数を示す。すべての調和振動数はスケールせずにプロットしてある。MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの水分子の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の調和振動数はそれぞれ 3805、3940 cm^{-1} (Figure 1、縦の点線) である。152 種類の 6 量体の構造の OH 伸縮振動の調和振動数は 3021–3934 cm^{-1} の範囲に広く分布している。

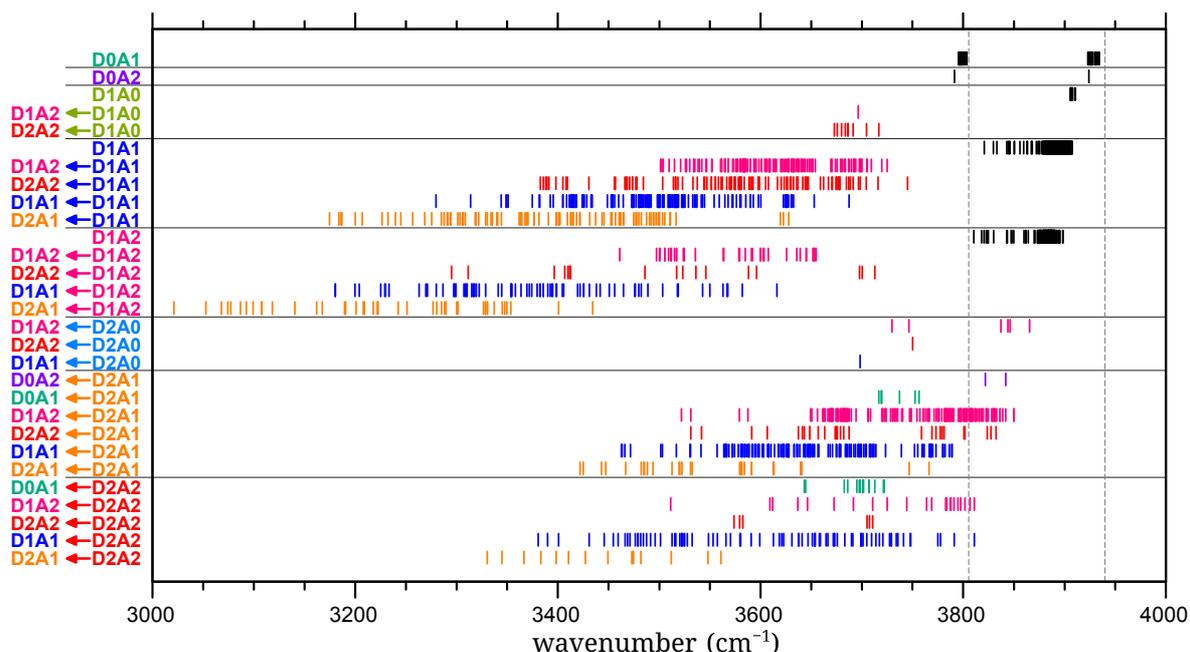


Figure 1. Classification of harmonic frequencies of OH stretching modes in various water hexamers. Harmonic frequencies of the symmetric and asymmetric stretching modes of a water monomer are shown in vertical dashed lines.

152 種類の安定構造には、D0A1、D0A2、D1A0、D1A1、D1A2、D2A0、D2A1、D2A2 の 8 種類のタイプの水分子が存在し、この内、D0A1、D0A2、D1A0、D1A1、D1A2 の 5 種類のタイプの水分子は水素結合していない OH を有する。水素結合していない OH の調和振動数は $3791\text{--}3934\text{ cm}^{-1}$ の範囲に分布している。D0A1、D0A2 の 2 種類のタイプの水分子は、水素ドナーとして水素結合していないので水素結合していない OH を 2 つ有し、その 2 つの伸縮振動は対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に対応する。対称伸縮振動の調和振動数は $3791\text{--}3804\text{ cm}^{-1}$ 、逆対称伸縮振動の調和振動数は $3923\text{--}3934\text{ cm}^{-1}$ の範囲に狭く分布している。D1A0、D1A1、D1A2 の 3 種類のタイプの水分子は水素結合していない OH を 1 つもつが、その水素結合していない OH の調和振動数は水素アクセプターとなっていない D1A0 のタイプの分子では分布が狭く、水素アクセプターになっている D1A1、D1A2 のタイプの分子は分布が広い。これらの振動数は D0A1、D0A2 の対称伸縮と逆対称伸縮の調和振動数の分布の間に分布し、それぞれの振動数の分布の上端と下端の値は、 $D1A2 < D1A1 < D1A0$ の順になっている。

D1A0、D1A1、D1A2、D2A0、D2A1、D2A2 の 6 種類のタイプの水分子は水素結合している OH を有し、その OH 伸縮振動の調和振動数は $3021\text{--}3866\text{ cm}^{-1}$ の範囲に広く分布している。この分布は、その OH をもつ水分子の水素結合のタイプだけではなく、その OH が水素結合している相手の水分子の水素結合のタイプに依存していることが分かる。この相手の水分子の水素結合のタイプの違いによる調和振動数の傾向はおおよそ $D1A2 < D1A1 < D2A2 < D1A2 \approx D0A1 < D0A2$ となる。この相手の水分子の水素結合のタイプの違いでは、調和振動数の分布が重なる場合がほとんどだが、 $D1A2 \leftarrow D1A2$ と $D2A1 \leftarrow D1A2$ のように分布が重ならない組も存在する。 $D2A1 \leftarrow D1A2$ の水素結合の OH は最も低波数まで調和振動数が分布する。この中で、最も低波数の振動数を示すいくつかの水素結合ネットワークの異性体は、クラスター全体の水素結合ネットワークは異なるが、水 6 分子間で共通の非局所的な水素結合ネットワーク (Figure 2) を有することが分かった。

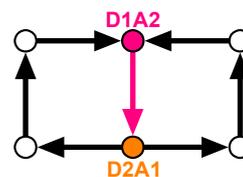


Figure 2. A common HB network.

1A09

温度可変イオントラップに捕捉した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の光解離分光
—水和構造に対する温度効果—

(北里大院理¹・北里大理²)○八木 令於名¹・笠原 康利²・石川 春樹²

Photodissociation spectroscopy of $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ trapped in the
temperature-variable ion trap

—Temperature effects on the hydration structures—

(Kitasato Univ.) ○Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】微視的水和の微視的モデルとして気相分子クラスターを用いた分光研究が行われてきた。現在では赤外分光の発展により水和構造の決定が可能となり、研究は微視的水和構造に対する温度効果の解明へと進んできている。気相分子クラスターは低温では最安定構造のみ存在するが、温度上昇に伴い、異性化が生じ、様々な水和構造を持つ異性体が存在するようになる。この気相分子クラスターの異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応付けられる。したがって、微視的水和構造に対する温度効果を調べることでバルクにおける水素結合ネットワークの揺らぎについて知見が得られると期待される。我々は水素結合ネットワークに対する温度効果を調べるために、分光学的情報が既知であるフェノール-水クラスターカチオン ($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$) [1]を対象とし、温度可変イオントラップ分光装置を用いて温度制御した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行っている。本講演では振電バンドの温度による形状変化から、微視的水和構造に対する温度効果について議論する。

【実験】本実験で用いた温度可変イオントラップ分光装置[2,3]を Fig. 1 に示した。対象とする $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は PhOH と He、 H_2O の混合蒸気を真空中にパルスノズルから噴出し、ノズル直下で光イオン化した PhOH^+ と H_2O との多重衝突により生成する。生じた $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ を初段の四重極質量選別器(QMS1)にて目的のサイズのみを選別した後、温度可変 22 極イオントラップへ導入する。イオントラップ内でクラスターイオンは電場により捕捉され、温度制御された He バッファーガスとの多重衝突によって温度制御される。温度制御範囲はおよそ 30~300 K である。温度制御の後、紫外光をクラスターに照射して光解離させ、生じたフラグメントイオンを二段目の質量分析器(QMS2)で選別・検出する。フラグメントイオンをモニターしながら波長を掃引することで吸収スペクトルに相当する光解離スペクトルが得られる。

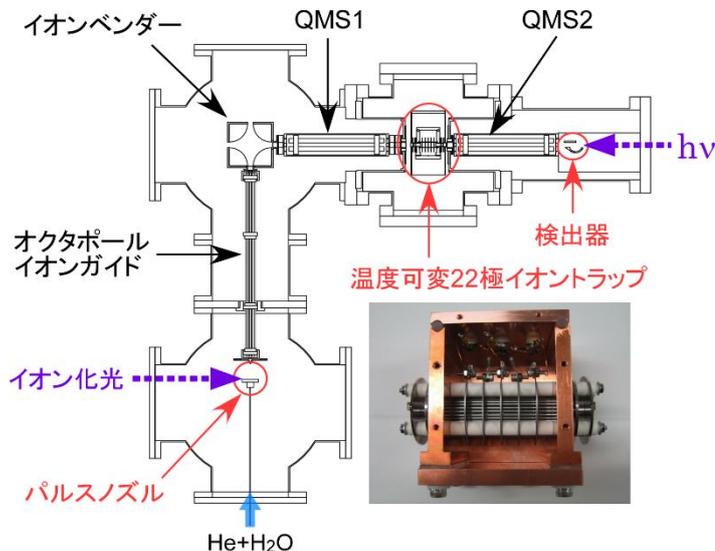


Fig. 1. 実験装置図

【結果と考察】過去の報告[1]より、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は $n \geq 4$ でフェノールの OH 基の H が水側へプロトン移動を生じ、フェノキシラジカルの振電バンドが観測されることが知られている。我々はこの振電バンドが観測されるおよそ $26200\text{-}26700\text{ cm}^{-1}$ の領域で測定を行うこととした。温度制御条件下における $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルを測定するために、まず、22 極イオントラップ中でイオンが熱平衡状態に至るまでに必要なトラップ時間の確認を行った。トラップ温度を 30 K に固定し、トラップ時間を変化させた $n = 6$ の紫外光解離スペクトルと、比較のためにトラップ・温度制御なしの条件で測定した $n = 6$ の紫外光解離スペクトルを Fig. 2 に示した。まず、30 ms と 40 ms トラップでスペクトルの形状が同じことから、 $n = 6$ は 30 ms トラップで十分冷却されると判断した。また、「温度制御なし・ $n = 0$ 検出」→「温度制御なし・ $n = 1$ 検出」→「1 ms トラップ」→「20 ms トラップ」→「30 ms トラップ」の順に $26500\text{-}26560\text{ cm}^{-1}$ 付近の信号が減少し、続いて 26465 cm^{-1} 付近の信号が減少、そして、 26415 cm^{-1} のバンドがシャープになるという変化が見られた。 $n = 0$ に解離したクラスターは $n = 1$ に解離したクラスターよりも内部エネルギーが高く、大きな余剰エネルギーにより $n = 0$ まで解離したと考えられる。よって、 $n = 0$ 検出で現れている $26500\text{-}26560\text{ cm}^{-1}$ のバンドはよりエネルギーの高い異性体由来のものと結論した。また、トラップ時間が長くなるにつれて、 26230 cm^{-1} 付近の吸収が減少し、 26330 cm^{-1} 付近にシャープなバンドが出現した。このことから、前者はエネルギーの高い異性体由来の、後者はエネルギーの低い異性体由来の信号と考えられる。つまり、Fig. 2 は $n = 6$ の冷却過程における異性体の分布の変化、すなわち、異性化を示したものである。この結果は、 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルが温度により変化し、温度による異性体の分布の変化と水和構造に対する温度効果について得られたスペクトルから議論できるという有望なデータである。現在、トラップ時間を 30 ms に固定し、トラップ温度を変化させた条件で $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離スペクトルの測定を行っており、講演ではその経過について報告する。

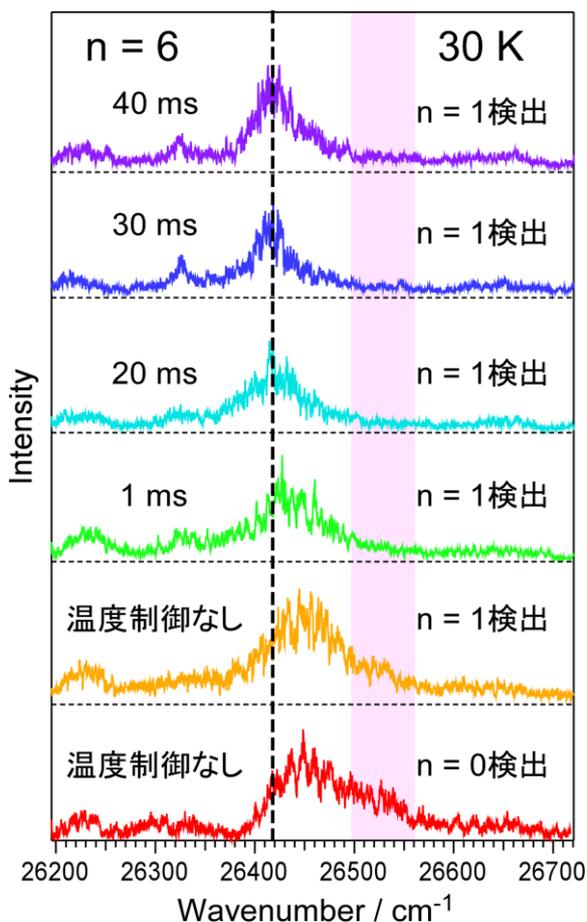


Fig. 2. $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ の電子スペクトル

- [1] S. Sato and N. Mikami, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
 [2] A. Fujihara, N. Noguchi, Y. Yamada, H. Ishikawa, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
 [3] H. Ishikawa, T. Nakano, T. Eguchi, T. Shibukawa, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).