

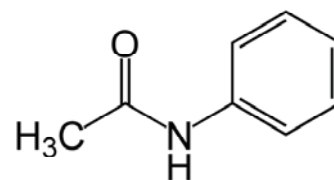
アセトアニリド水和クラスターにおけるイオン化誘起水分子転移反応に関する研究

(九大院理) ○迫田憲治, 島崎結佳, 原田諭, 関谷博

【序】生体分子とそれを取り囲む水分子との間に働く水素結合は、タンパク質の折れ畳みのような生体分子の動的な過程やその構造安定性を支配する重要な因子と考えられる。現実の生体系は、常温、常圧下にあるため、生体分子と水分子の間では、熱ゆらぎに起因する水素結合の切断と生成が絶え間なく生じている。よって、生体分子の機能発現や構造安定性を議論するためには、水素結合のこのような動的側面を考慮に入れなければならない。しかしながら、実際の生体系では、非常に大きな自由度をもつ生体分子が、無数の水分子に取り囲まれていることから、水素結合の動的な生成、切断を微視的な観点から明らかにすることは難しい。

孤立気相中における水素結合の研究は、凝縮相における複雑な水素結合を断片化することによって、水素結合を分子レベルで理解することを可能にしてきたが、これまでの研究の多くは、水素結合によって形成される安定構造や水素結合の作用機構のような水素結合の静的側面に焦点を当てたものであった。ところが、最近、Zwier や Johnson, Kim らのグループが、水素結合の切断と生成を含むクラスター内水分子マイグレーションを報告した。特に Zwier らのグループは、生体分子と関連の深いアミド結合を含む *trans*-Formanilide と水分子との中性水素結合クラスターにおいて、N-H 基、及び C=O 基と水分子との間で形成される水素結合の切断と生成を伴う水分子のマイグレーションを発見した。しかし、現在までのところ、孤立気相中において、水分子の関与する水素結合の動的側面（水分子マイグレーション等）に焦点を当てた報告例は極めて少ない。

そこで本研究では、分子内にアミド結合もつ Acetanilide (AA) と水分子との中性、及び 1 価カチオンクラスター (AA-H₂O₁, 及び AA-H₂O₁⁺) に気相赤外分光法を適用し、量子化学計算と比較することによって、水和クラスターの安定構造を決定するとともに、AA のイオン化に伴って進行する C=O 基から N-H 基への水分子マイグレーションに関して調査した。



Acetanilide (AA)

【実験】超音速ジェット冷却された AA-H₂O₁ の 1 波長共鳴 2 光子イオン化 ((1+1)RE2PI) スペクトル, IR-dip スペクトル, Photoionization Fragmentation Threshold スペクトル, 及び 2 波長共鳴イオン化 ((1+1')RE2PI) で生成した AA-H₂O₁⁺ の IR-dip スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (B3LYP/6-31++G**) を用いて、クラスターの安定構造と振動スペクトルを計算した。

【結果・考察】AA-H₂O₁ の (1+1)RE2PI スペクトルを測定した結果、AA 単量体の 0-0 遷移から 207cm⁻¹ レッドシフトした 35697cm⁻¹ に弱いバンドが観測されたのに加えて、146cm⁻¹ ブルーシフトした 36050cm⁻¹ に非常に強いバンドが観測された。過去に行なわれ ZEKE スペクトルの測定から、35697cm⁻¹ に観測されたバンドは、AA の NH 基に水分子が結合したクラスター (AA(NH)-H₂O₁) の 0-0 バンドに帰属されている。(1+1)RE2PI スペクトルで観測された 35697cm⁻¹, 及び 36050cm⁻¹ のバンドをプローブしたときに得られた IR-dip スペクトルを図 1 に示す。AA(NH)-H₂O₁, 及び AA の CO 基に水分子が結合したクラスター (AA(CO)-H₂O₁) の安定構造から得られる理論 IR スペクトルと実測のスペクトルを比較した結果、図 1 (b) 及び (c) を、それぞれ AA(NH)-H₂O₁, 及び

AA(CO)-H₂O₁に帰属した。ここで、AA(NH)-H₂O₁のNH伸縮振動は、AA単量体のNH伸縮振動から、55cm⁻¹レッドシフトしているのに対して、AA(CO)-H₂O₁の水素結合したOH伸縮振動は、水分子のν₁に比べて165cm⁻¹レッドシフトしている。また、AA-H₂O₁のイオン化に伴って現れる解離生成物AA⁺の出現しきい値を決定することによって、S₀状態におけるAA(NH)-H₂O₁、及びAA(CO)-H₂O₁の結合エネルギーが、それぞれ3.8kcal/mol、及び5.9kcal/molであることが分かった。よって、S₀状態では、AA(NH)-H₂O₁と比べてAA(CO)-H₂O₁のほうが強い水素結合を形成していることが分かった。

図2(a)にAA-Ar₂⁺のIR-dipスペクトルを示す。3368cm⁻¹に観測されたバンドをフリーなNH伸縮振動バンドに帰属した。図2(b)にAA(NH)-H₂O₁の0-0バンドを経由して生成したAA-H₂O₁⁺のIR-dipスペクトルを示す。また、図2の下に、AA⁺のNH基に水分子が結合したクラスター(AA(NH)-H₂O₁⁺、図3)の安定構造から予測される理論スペクトルを示す。両者の比較から、図2(b)をAA(NH)-H₂O₁⁺に帰属した。図2(c)にAA(CO)-H₂O₁の0-0バンドを経由して生成したAA-H₂O₁⁺のIR-dipスペクトルを示す。図2(c)の場合、AA⁺のCO基に水が結合したクラスター(AA(CO)-H₂O₁⁺)が生成すると予想される。しかしながら、実測のスペクトルは、図2(b)で観測されたAA(NH)-H₂O₁⁺のスペクトルとほぼ同一のものであった。また、AA(CO)-H₂O₁⁺が生成していれば、3368cm⁻¹付近にフリーなNH伸縮振動バンドが観測されるはずであるが、図2(c)の3368cm⁻¹付近にはバンドが全く観測されていない。よって、図2(c)のスペクトルもAA(NH)-H₂O₁⁺に帰属した。以上の結果から、AA(CO)-H₂O₁の0-0バンドを経由してAA-H₂O₁⁺を生成

した場合、イオン化直後は、AA⁺のCO基の近傍に水分子が存在しているはずであるが、その後、AA⁺のCO基からNH基に水分子が転移することが分かった。S₀状態では、AA(CO)-H₂O₁の方が強い水素結合を形成していたことを考えると、AAのイオン化に伴い、NH基、及びCO基が形成する水素結合の相対強度が、中性状態と比較して完全に逆転することが、水分子が転移する原因であると考えられる。

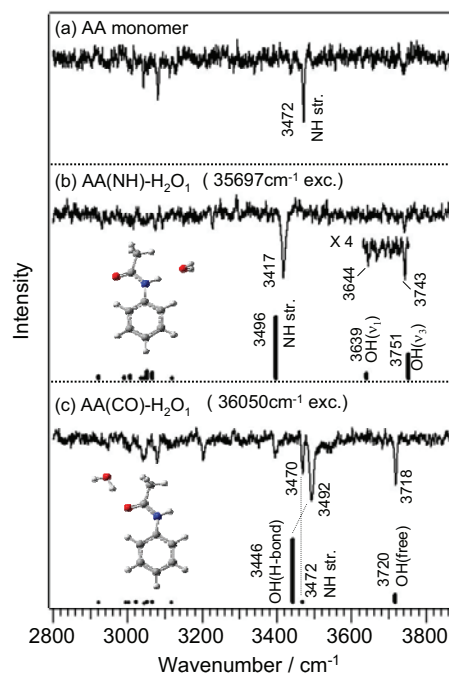


図1 AA単量体、及びAA-H₂O₁のIR-dipスペクトルと理論スペクトル

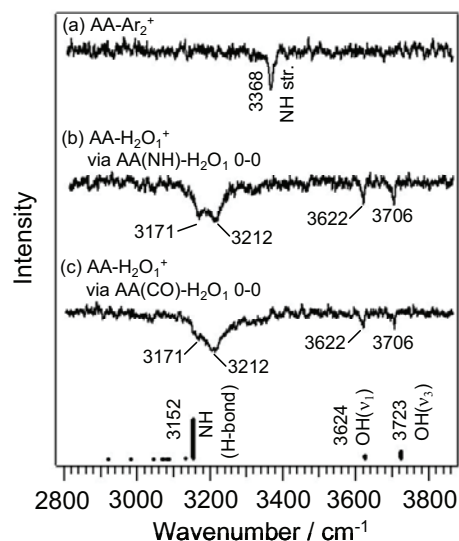


図2 AA-Ar₂⁺とAA-H₂O₁⁺のIR-dipスペクトルとAA(NH)-H₂O₁⁺の理論スペクトル

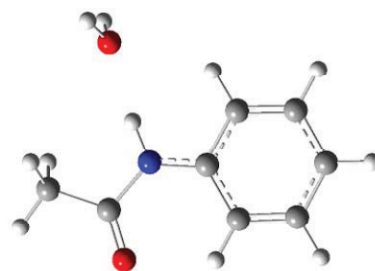


図3 AA(NH)-H₂O₁⁺の安定構造