

1A06

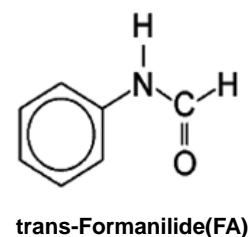
ホルムアニリド水和クラスターの気相赤外分光： エントロピー駆動による水分子ネットワークの再配向の観測

(九大院理) ○島崎 結佳, 原田 諭, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論】

生体分子とそれを取り囲む水分子との間に形成される水素結合は、タンパク質のような生体巨大分子の構造安定性や機能発現に重要な役割を果たしている。生体中では、周囲と熱のやり取りが可能であるため、生体分子と水分子との水素結合は、熱のやり取りに起因する解離と生成を頻繁に繰り返していると考えられる。このような水素結合の動的な「ゆらぎ」は、生体分子の機能発現にも影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、実際の生体中で水素結合のゆらぎを分子レベルで観察することは、その複雑さゆえに非常に難しい。孤立気相中における水素結合クラスターの研究は、単純化された系を理想的な環境に置くことによって、水素結合を分子レベルで調査することを可能にした。特に、水素結合を鋭敏に反映する $3\mu\text{m}$ 帯の赤外分光と量子化学計算を組み合わせることによって、水素結合クラスターの安定構造や水素結合様式などが明らかにされてきた。しかしながら、単純化された系である気相中での水素結合クラスターにおいても、水素結合の組み換えのような動的な振る舞いに関する研究例は非常に少ない。

最近、我々の研究グループは、Acetanilide(H_2O)₁ [AA(H_2O)₁] クラスターをイオン化することによって生じる CO 基から NH 基への水分子マイグレーションを発見し、AA(H_2O)₁ の分子間水素結合の組み替えを分子レベルで詳細に明らかにした。本研究では、Acetanilide と同様にアミド基を側鎖に持つ *trans*-Formanilide(FA)に注目し、FA(H_2O)₄ クラスターのイオン化に伴って生じる水分子ネットワークの再配向に関して調査した。



【実験】

超音速ジェット冷却された FA(H_2O)₄ の共鳴 2 光子イオン化(RE2PI)スペクトル、IR-dip スペクトル、及び RE2PI によって生成した [FA(H_2O)₄]⁺ の赤外光解離スペクトル(IRPD スペクトル)を測定した。また、量子化学計算(wB97XD/6-311++G(3df,3pd))を行ない、クラスターの安定構造、振動スペクトルを計算した。wB97XD/6-311++G(3df,3pd) で得られた各安定構造に対して ROCBS-QB3 法による 1 点計算を行うことで各構造異性体の相対安定化エネルギーを得た。

【結果及び考察】

FA(H_2O)₄ の RE2PI スペクトルを測定した結果、 35992cm^{-1} に S_1-S_0 の 0-0 バンドを観測した。FA(H_2O)₄ は S_0 状態において CO 基と NH 基の間を 4 つの水分子が橋架けている構造であることが明らかにされている[1]。次に、FA(H_2O)₄ の S_1-S_0 0-0 バンドを経由してイオン化した [FA(H_2O)₄]⁺ の IRPD スペクトルを測定した (図 1(a))。量子化学計算によって得られた [FA(H_2O)₄]⁺ の安定構造から予測される理論 IR スペクトルを図 1(b)-(d)に示している。また、量子化学計算によって得られた [FA(H_2O)₄]⁺ の安定構造 (Y+1(i), Y+1(ii), 及び chain 構造) を図 2 に示す。図 1(a)では、 2600cm^{-1} 付近を中心にブロードに広がった振動バンドが観測されている。Y+1(i), 及び Y+1(ii)構造の理論スペクトル (図 1(b), (c)) では、実測のスペクトルに近い、 2586cm^{-1} , 及び 2597cm^{-1} に水素結合し

た FA^+ の NH 伸縮振動が予測されている。一方, chain 構造では, 2801cm^{-1} に水素結合した NH 伸縮振動が予測されている (図 1 (d)). また, 水分子の OH 伸縮振動が観測されている領域 ($3000\text{-}3800\text{cm}^{-1}$) においても, Y+1(i), 及び Y+1(ii)構造のほうが, 図 1(a)の振動構造をよく再現している. よって, 図 1(a)を Y+1(i), もしくは Y+1(ii)構造に帰属した. ただし, Y+1(i)と Y+1(ii)構造は, 非常に類似した理論スペクトルを与えるので, これらを区別することはできなかった (以後, Y+1(i)と Y+1(ii)構造をまとめて Y+1 構造と呼ぶ).

S_0 状態における $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4$ は, CO 基と NH 基の間を 4 つの水分子が橋架けしている構造であるので, 垂直遷移によってイオン化されると, $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の chain 構造が生成されるはずである. しかしながら, 実際に観測されたのは, Y+1 構造であることから, $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4$ がイオン化された後, chain 構造から Y+1 構造へ水分子ネットワークが再配向したと結論した. 図 2 に示すように, 量子化学計算によって得られた $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の最安定構造は, S_0 状態の構造と類似した chain 構造であり, 2 番目に安定な Y+1(i)構造とのエネルギー差は約 0.3 kcal/mol である. よって, chain 構造から Y+1 構造への水分子ネットワークの再配向はエネルギー的に不利な過程である. 気相中において複数の構造異性体が化学平衡にあるとすると, 各異性体の存在比は, 量子状態密度の比で与えられる. 今回の実験は超音速ジェット冷却を用いているので, 量子状態密度は, ほぼ振動状態密度で近似できると仮定する (回転状態は無視する). 図 3 に Y+1(i)構造と chain 構造の振動状態密度の内部エネルギー依存性を示す. 図 3 から明らかなように, chain 構造に比べ, Y+1(i)構造のほうが, 振動状態密度が高いことが分かる. ボルツマンの原理から, 振動状態密度が高いほうがエントロピーは大きくなる. よって, $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の水分子ネットワークの再配向は, エントロピー的に有利な過程, 即ち, エントロピー駆動であることが明らかとなった.

【参考文献】 [1]E. G. Robertson, *Chemical Physics Letters*, **325**, 299 (2000)

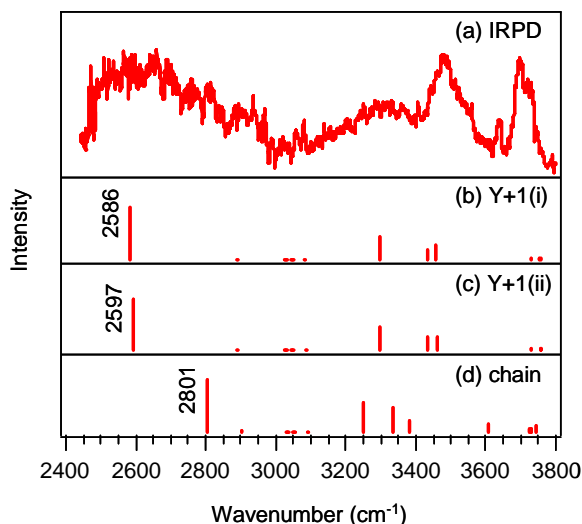


図1 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ のIRPDスペクトルと理論IRスペクトル

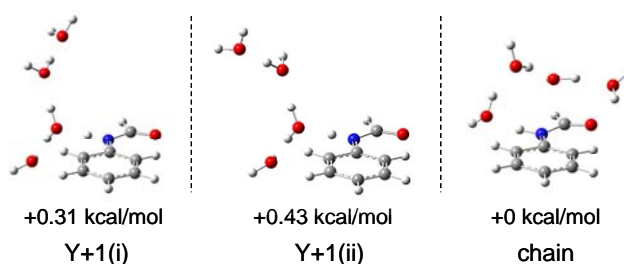


図2 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ の安定構造

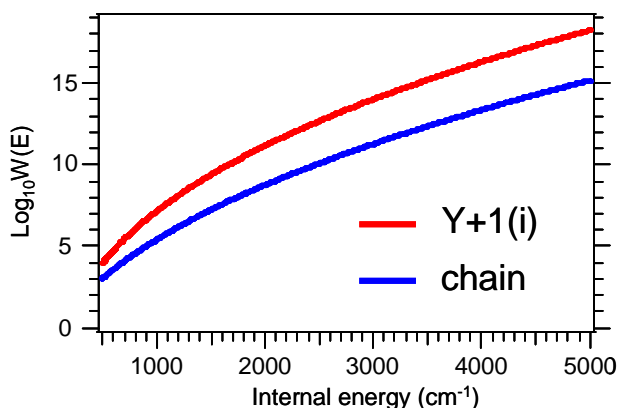


図3 振動状態密度の内部エネルギー依存性