

3P012

孤立気相中におけるホルムアニリド水和クラスターのイオン化誘起水分子マイグレーションに関する研究

(九大院理) ○池田 貴将, 迫田 憲治, 島崎 結佳, 関谷 博

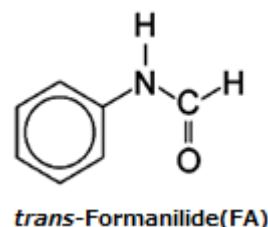
【序論】

生体内において、水素結合は最も重要な相互作用の一つであり、生体分子の立体構造や機能発現に多大な影響を及ぼしている。実際の生体系は常温・常圧下であり、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常に繰り返していると考えられる。生体分子の機能発現を議論する際は、このような水素結合の動的側面も考慮に入れる必要がある。

孤立気相中における水素結合クラスターの研究は、凝縮相における複雑な水素結合

を真空中に取り出すことによって、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で、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、これらの研究は水素結合の静的側面に焦点をあてたもので、水素結合の組み換え(水分子マイグレーション等)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換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)_n (N=1, 2)クラスターのイオン化に伴って生じる水分子マイグレーションに関して調査した。



【実験】

超音速ジェット冷却された FA(H_2O)_n (n=1, 2)の共鳴2光子イオン化(R2PI)スペクトル、[FA(H_2O)₁]⁺の IR-dip スペクトル、R2PI によって生成した[FA(H_2O)₂]⁺の赤外光解離(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。

【結果及び考察】

・FA(H_2O)₁

FA(H_2O)₁ クラスターの電子基底状態における安定構造は Robertson らの過去の研究[1]によって明らかとなっており、水分子が FA のアミド基の NH 基に水素結合した NH クラスター(FA(NH)- H_2O)とアミド基の CO 基に水素結合した CO クラスター(FA(CO)- H_2O)が存在することが分かっている。これを確かめるため、FA(H_2O)₁ の R2PI スペクトルを測定し、更に各異性体の S₁-S₀ 0-0 バンドに UV 波数を固定して測定した IR-dip スペクトルと理論スペクトルとの比較を行った。その結果、35758cm⁻¹ および 36118cm⁻¹ に観測された振電バンドをそれぞれ FA(NH)- H_2O 、FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドに帰属出来た。この結果は過去の研究結果[1]と一致する。

図 1(a), (b)に、それぞれ FA(NH)- H_2O 及び FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドを経由して生成した D₀ 状態における[FA(H_2O)₁]⁺の IR-dip スペクトルを示す。また、各異性体を初期構造にした[FA(H_2O)₁]⁺の理論スペクトルを図 1(c)に示す。[FA(H_2O)₁]⁺では、初期構造によらず、図 2 に示すように水分子が NH 基に水素結合した安定構造が得られたため、図 1 では[FA(NH)- H_2O]⁺の理論スペクトルのみを示している。

図 1(a)と(b)は、それぞれ FA(NH)- H_2O 及び FA(CO)- H_2O の S₁-S₀ 0-0 バンドを経由して[FA(H_2O)₁]⁺を生成したにも関わらず、二本のスペクトルは酷似しており、これらのスペクトルは図 1(c)の理論スペクトルでよく説明

できる。よって、本研究で観測された $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は、FAのNH基に水分子が水素結合した $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ であると帰属した。

ここで、光イオン化では垂直遷移が生じていることを考慮すると、それぞれのクラスターは、イオン化直後では、電子基底状態と同じ構造をしていると考えられる。しかしながら、 $\text{FA}(\text{CO})-\text{H}_2\text{O}$ についてはイオン化後において $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ が観測されたことから、水分子が光イオン化に伴ってFAのCO基からNH基へマイグレーションしていることが分かった。

・ $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$

$\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスターの電子基底状態における安定構造も、Robertsonらの過去の研究[1]によって明らかとなっており、二つの水分子がFAのアミド基のNH基と6員環の π 電子雲をつなぐように水素結合した $\text{FA}(\text{NH})-(\text{H}_2\text{O})_2$ と、二つの水分子がアミド基のCO基とCH基をつなぐように水素結合した $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ が存在する。 $\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2$ のR2PIスペクトルに観測された 36101cm^{-1} の振電バンドをプローブしてIR-dipスペクトルを測定したところ、実測のスペクトルは $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の理論スペクトルによって良く説明出来ることが分かった。この結果は過去の報告[1]と一致している。

図3(c)に $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ のIRPDスペクトルを示す。図3(a), (b), (d)はそれぞれ図1(a), (b), (c)と同じスペクトルである。 $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ は、イオン化直後に水分子を1つ解離するのに十分な内部エネルギーを持っているため、ほぼ100%の効率で水1分子の解離が生じ、 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ は生成されない。各異性体の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ のIR-dipスペクトル(図3(a), (b))と図3(c)を比較すると、ほぼ同一のスペクトルが観測されている。 $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は先ほど $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ であると帰属したので、 $\text{FA}(\text{CO})-(\text{H}_2\text{O})_2$ の S_1-S_0 0-0バンドを経由して生成した $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ は、水素結合していた水分子一つがイオン化することで解離し、残った水分子がCO基からNH基へマイグレーションしていると考えられる。ただし、水分子が解離するタイミングは現在まだ明らかとなっていない。

[1] Evan G. Robertson, *Chemical Physics Letters*, **325**, 299 (2000)

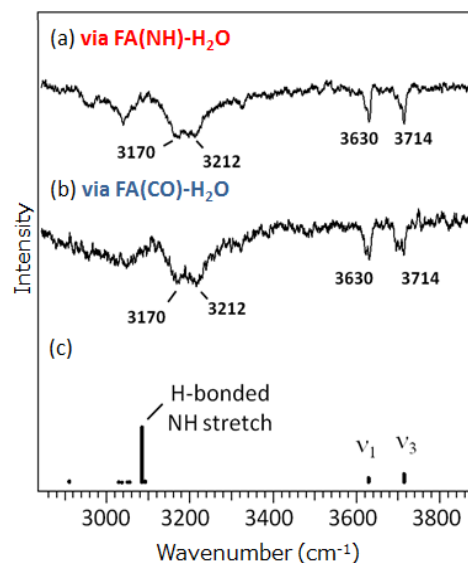


図 1. $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ のIR-dip スペクトルと $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の理論スペクトル

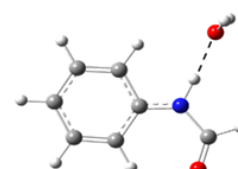


図 2. $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の安定構造

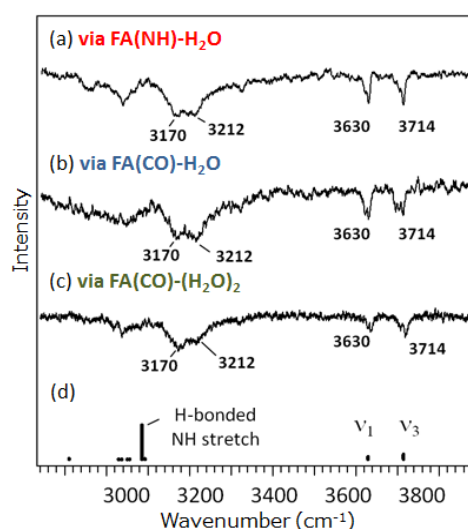


図 3. $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ のIR-dip スペクトルと $[\text{FA}(\text{NH})-\text{H}_2\text{O}]^+$ の理論スペクトル