

## 1P017

気相赤外分光および第一原理分子動力学法による水和ホルムアニリドカチオンの分子間水素結合組み換えの解明

(九大院理<sup>1</sup>・横浜市大院生命ナノ<sup>2</sup>) 迫田憲治<sup>1</sup>, 川島雪生<sup>2</sup>, 池田貴将<sup>1</sup>, 島崎結佳<sup>1</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

Rearrangement of intermolecular hydrogen bond in hydrated formanilide cation revealed by IR spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulation

(Kyushu Univ., Yokohama city Univ.) Kenji Sakota, Yukio Kawashima, Takamasa Ikeda, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya

### 【序論】

水素結合は最も基本的な分子間相互作用の1つであり、水素結合が鍵を握る化学現象は極めて多い。多くの化学反応は溶液中で進行するわけであるが、水やアルコールのような水素結合性溶媒中では、溶質近傍に形成される溶質-溶媒間の分子間水素結合が、溶質分子の化学反応性に大きな影響を及ぼしているはずである。有機化学反応の研究を見れば、溶媒分子を変えることで反応収率が変わることは、日常茶飯のことであり、このことから、水素結合性溶媒分子が、化学反応に強く関わっていることが分かる。

溶質分子と(水などの)溶媒分子の分子間水素結合を微視的レベルで明らかにするために、気相分子クラスターを用いたレーザー分光の研究が盛んに行われてきた。特に超音速ジェット法を用いることで、比較的容易に水素結合クラスターを生成・冷却できることから、溶質-溶媒間の水素結合ネットワークの構造や水素結合の結合様式といった、水素結合の「静的な側面」に関する理解は大きく進んだ。しかしながら、多くの化学現象は、常温・常圧のもとで進行するのであり、このような条件では、水素結合の解離と再生成が繰り返されているはずである。

最近、我々はクラスターのカチオン状態では、中性状態と比べ、クラスター内に多くの内部エネルギーを蓄えられる可能性に注目し、クラスターの光イオン化に伴う水素結合組み換えの研究を行ってきた。本研究では、分子内にアミド基(NHCO基)をもつホルムアニリド(FA)の1水和クラスター $[FA(H_2O)_1]$ に注目し、これを光イオン化した際に観測される水素結合の組み換えを気相赤外分光および第一原理分子動力学法の両面から研究した。

### 【実験・計算法】

超音速ジェット法によって気相中に $FA(H_2O)_1$ を生成し、(1+1)REMPI [Resonance-enhanced multiphoton ionization]を用いてイオン化した。その後、IR光を照射し、光解離法によって赤外スペクトルを測定した。 $\omega B97XD/6-31+G^{**}$ を用いて、 $[FA(H_2O)_1]^+$ の第一原理分子動力学計算を行った。電子状態計算と第一原理分子動力学(ab initio MD)計算には、それぞれ、Gaussian 09とUTCHEMを用いた。

### 【結果と考察】

$FA(H_2O)_1$ は $S_0$ 状態において、アミド基のCO基もしくはNH基に水分子が水素結合した構造異性体が安定構造として存在している $[FA(CO)-(H_2O)_1]$ 及び $FA(NH)-(H_2O)_1$ 。図1に各構造異性体を光イオン化したときに得られる赤外スペクトルを示す。図1(e)は、水分子がNH基に結合した $[FA(NH)-(H_2O)_1]^+$ の理論赤外スペクトルである。図1(b)および(c)は、とも

に図 1 (e)の理論スペクトルによって良く再現されることから、どちらの赤外スペクトルも  $[\text{FA}(\text{NH})\text{-(H}_2\text{O)}_1]^+$  に帰属できる。ここで、中性の  $\text{FA}(\text{CO})\text{-(H}_2\text{O)}_1$  を光イオン化した場合、垂直遷移が起こることを考えると、イオン化直後は CO 基の近傍に水分子が存在しているはずであるが、実測の赤外スペクトルでは、水分子は NH 基に結合している。このことは、 $\text{FA}(\text{CO})\text{-(H}_2\text{O)}_1$  をイオン化した場合、CO 基と水分子間に形成されていた水素結合が解離し、水分子が CO 基から NH 基へと移動した後に、NH 基と水分子間で安定な水素結合が再形成されることを示している。

図 2 に *ab initio* MD 計算によって得られた  $[\text{FA}\text{-(H}_2\text{O)}_1]^+$  における水素結合組み換え経路のスナップショットを示す。図 2 によると、最初の  $\sim 50$  fs 程度で CO 基と水分子の結合が解離し、その後、水分子の O 原子を  $\text{FA}^+$  の方に向けながら水分子が移動している様子が見て取れる。このシミュレーションでは、 $\sim 500$  fs 程度で、NH 基と水分子との間の最初の水素結合が形成される。

MD 計算によって得られたポテンシャルエネルギーと静電相互作用（電荷・双極子および双極子・双極子）によるポテンシャルエネルギーのプロットを図 3 に示す。図 3 によると、今回観測された水素結合の組み換えは、基本的に *down hill* の過程であることが分かる。また、MD 計算のポテンシャルは、電荷・双極子相互作用によって、ほぼ再現出来ていることが分かる。一方、今回計算した 12 本のトラジェクトリーでは、初期条件の違いがあるにもかかわらず、すべてのトラジェクトリーで、水分子が CO 基から NH 基のほうに向かって押し出される経路をとった。このことは、水分子と CO 基のローンペアの間の交換反発が水分子移動の最初の向きを決めている要因であることを示している。

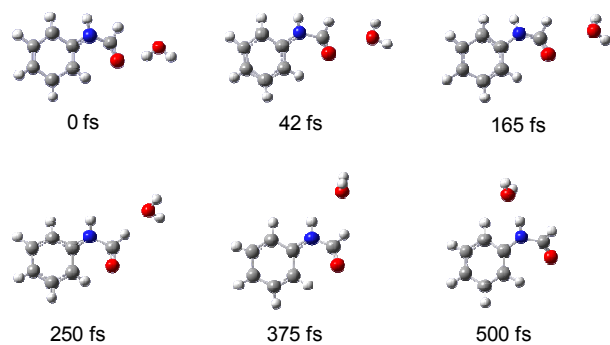


図 2 MD計算によって得られた  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  の水素結合組み換え経路のスナップショット。

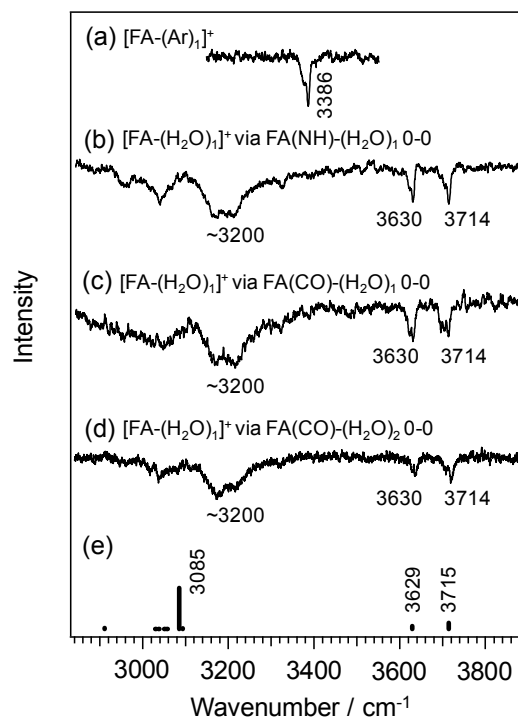


図 1  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  の赤外スペクトルと理論スペクトル。

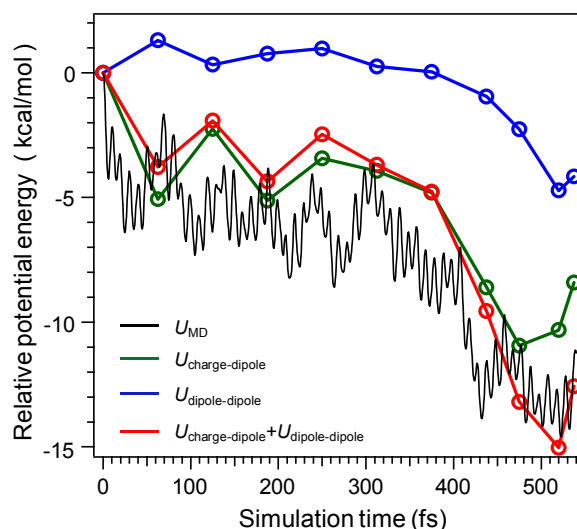


図 3 水素結合組み替え経路にそって得られた  $[\text{FA}(\text{H}_2\text{O)}_1]^+$  のポテンシャルエネルギー変化。