

IR dip分光法による4-メチルホルムアニリド - 水1 : 1クラスターにおけるイオン化誘起水分子マイグレーションの観測

¹東工大・化生研、²東工大・生命理工

○紙谷大陸^{1,2}, 今野裕貴^{1,2}, 大塚玲美奈^{1,2}, 宮崎充彦^{1,2}, 藤井正明^{1,2}

Ionization induced water migration in the 4-methylformanilide–water 1:1 cluster probed by IR dip spectroscopy

○Tairiku Kamiya^{1,2}, Konno Yuki^{1,2}, Remina Otuka^{1,2}, Mitsuhiko Miyazaki^{1,2}, and Masaaki Fujii^{1,2}

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

²School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Hydrated clusters of acetanilide (AA) and formanilide (FA) have been studied as a model of hydration dynamics around peptide linkage. Hydration occurs on either the NH or the CO site of the amide bond to provide the AA/FA–W(NH) or AA/FA–W(CO) structure. Ionization of the AA/FA–W(CO) structure induces a water migration to the NH site. Time-resolved IR spectroscopy revealed that the reaction time in AA–W(CO) is two times shorter than that of the FA–W(CO) even though the methyl group of AA plays as a barrier in the reaction path. Ab initio MD simulations have suggested that rate of the intracluster vibrational energy redistribution (IVR) controls the reaction rate. In this study, water migration in 4-methylformanilide (4MFA), where the methyl group in AA is shifted to the *para*-position to remove the barrier with keeping the vibrational density of states, was investigated to elucidate the effects of IVR.

【序】 光照射によって引き起こされる化学反応においては、反応の進行と基質分子近傍の溶媒分子の再配向が並行して起こり終状態に至る。再配向反応は反応の進行、終状態の安定化に大きな影響を与えるため、その理解は非常に重要である。再配向を分子レベルで理解するためには、個々の溶媒分子の振る舞いを明らかにする事が要求される。

アセトアニリド (AA) とホルムアニリド (FA) は分子内にアミド結合を有する芳香族分子であり、これらの水和クラスターは、ペプチド結合の水和モデルとして研究されてきた。これらの水和クラスターのうち CO 基に水分子が水素結合した AA/FA–W(CO) を光イオン化すると、水分子が NH 基へと移動する反応を起こす (図 1) [1,2]。この反応では、AA はメチル基が水分子の移動経路を障害するにも関わらず、反応時間は AA が~5 ps、FA が~10 ps と AA の反応が 2 倍速く完了する事が見出された[3]。この差が生じる要因はメチル基が分子内振動エネルギー

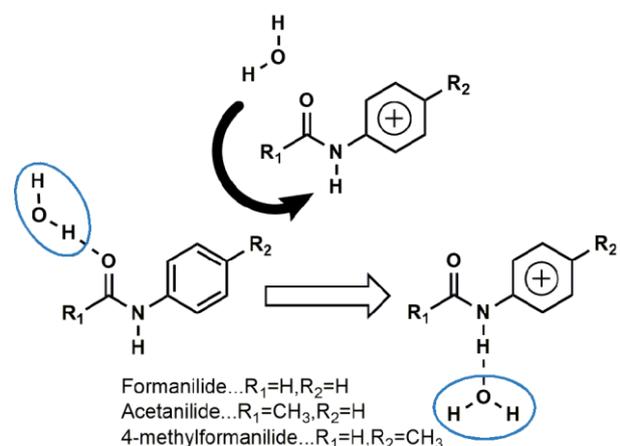


Fig. 1 Scheme of the ionization induced water migration in substituted anilides.

再分配 (IVR) の速度を上昇させるためであると *ab initio* MD 計算から予想されている[3]。そこで本研究では、水移動経路を阻害することなくメチル基の IVR への効果をより明確にするために、AA のメチル基を芳香環のパラ位に移した 4-メチルホルムアニリド (4MFA) に注目した。本発表では、各状態における水和構造、およびイオン化誘起水移動反応の有無について、4MFA-W の異性体を選別した赤外分光を中性、イオン状態で測定して検討した。

【実験方法】 本研究で用いた IR dip 分光法のスキームを図 2 に示す。超音速ジェット法により生成した 4MFA-W クラスタ

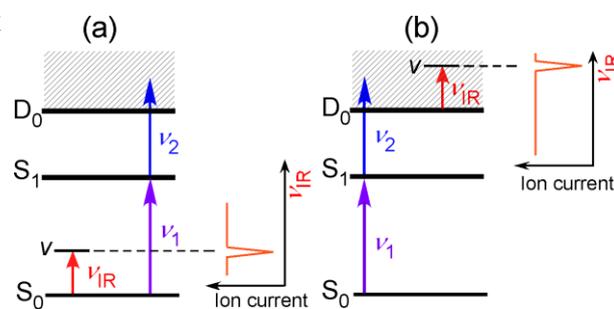


Fig. 2 Excitation scheme of IR dip spectroscopy for (a) S_0 state and (b) D_0 state.

として検出することができる。 v_{IR} の入射タイミングを v_1 、 v_2 の前後で調整し、 S_0 、 S_1 、および D_0 状態の赤外スペクトルを測定した。

【結果・考察】 図 3 a) に 4MFA-W(NH)、3 b) に 4MFA-W(CO) クラスタの S_0 状態の IR dip スペクトルを示す。 S_0 状態の CO 型クラスタでは 3500 cm^{-1} 付近に水素結合 OH 伸縮振動 (ν_{OH}^{HB}) と 3460 cm^{-1} に自由 NH 伸縮振動 (ν_{NH}^f) が見られ (図 3 b))、NH 型クラスタでは 3400 cm^{-1} 付近に水素結合 NH 伸縮振動 (ν_{NH}^{HB}) が見られ (図 3 a))、構造帰属が確定した。共鳴イオン化により c) NH 型または d) CO 型を選択的に

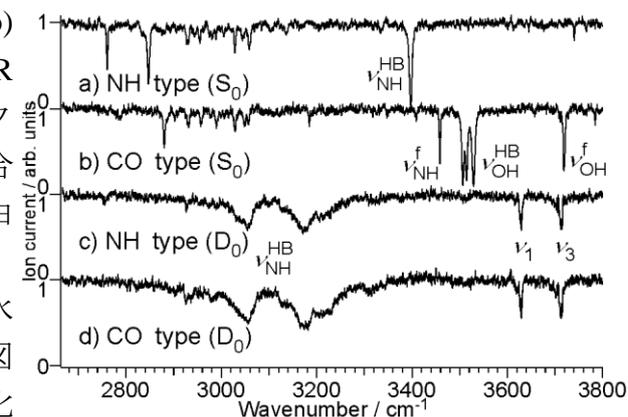


Fig. 3 IR spectra of 4MFA-W(NH) and 4MFA-W(CO) in the S_0 and D_0 states.

イオン化して得られた D_0 状態の赤外スペクトルは、どちらの異性体についてもほぼ同様のスペクトルが得られ、イオン化による水分子移動反応が示唆される。 $3000\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ のブロードな水素結合 NH 伸縮振動 (ν_{NH}^{HB}) と $3600\sim 3720\text{ cm}^{-1}$ の 2 本の自由 OH 伸縮振動 (ν_1, ν_3) が見られることから、イオン化後の構造は NH 型クラスタの構造であることが分かる。従って、AA や FA と同様に、4MFA-W もイオン化によって CO 基から NH 基へと水移動反応が起きることが明らかになった。講演では、励起状態での IR dip スペクトル、また量子化学計算との比較についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Sakota, et al., *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 626.
- [2] K. Tanabe et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 6604.
- [3] M. Wohlgenuth et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 22564.