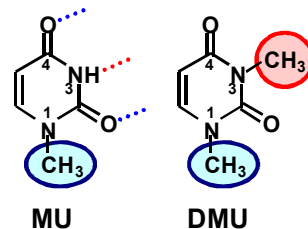


### 3B05 核酸塩基クラスターにおける負イオンコアスイッチング現象の観測

(慶大理工<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>) ○安藤直人<sup>1</sup>、北出雄平<sup>1</sup>、三井正明<sup>1</sup>、中嶋敦<sup>1,2</sup>

**【序】** 芳香族分子集合体中における電荷は、一般に個々の分子軌道に強く局在化する。例外的に、二酸化炭素やアセトニトリルのクラスター負イオンでは、余剰電子により分子間に新たな化学結合が形成し、余剰電子が2分子に非局在化したダイマー負イオンを形成することが明らかとなっている。<sup>1,2)</sup> しかし、水素結合をはじめとする弱い分子間相互作用を介して電子の非局在化を観測した例はほとんどない。本研究では、結晶中において多重水素結合を介したダイマーユニットを形成する DNA や RNA の塩基に着目し、それらのクラスターにおいて水素結合を介した電子の非局在化が起こるか否かを調べた。特に本研究では、塩基のメチル誘導体である 1-メチルウラシル (MU)、1,3-ジメチルウラシル (DMU) を対象として、そのクラスター負イオンを生成し、光電子スペクトルおよび密度汎関数 (DFT) 計算を行い、幾何構造及び電子状態を検討した。その結果、MU クラスター負イオンにおいて、モノマーコア負イオンから水素結合を介して余剰電子が非局在化したダイマーコア負イオンへのコアスイッチング現象を見出した。



**【実験及び計算】 光電子分光測定:** 融点付近まで加熱して生成させた試料蒸気を He ガス (2–60 atm) に混入し、超短パルスバルブを用いて真空中に断熱膨張してクラスターを生成させた。断熱膨張領域において電子衝撃イオン化によりクラスター負イオンを生成し、飛行時間型質量分析器によりサイズ選別した。

特定のサイズのクラスター負イオンに光電子脱離レーザー (Nd<sup>3+</sup>: YAG レーザー; 532, 355 nm) を照射して放出された光電子の運動エネルギー分布を磁気ボトル型エネルギー分析器で計測し、各クラスター負イオンの光電子スペクトルを得た。

**【計算方法】** MU の 2 及び 3 量体の負イオン及び中性について分子軌道計算を行なった。計算は GAUSSIAN 03 プログラムを使用し、B3LYP を汎関数とした密度汎関数法 (DFT) を用いた。基底関数 6-31++G\*\* を用いて構造最適化を行ない、断熱脱離エネルギー (ADE) 及び垂直脱離エネルギー (VDE) 値を求めた。

**【結果及び考察】** (MU)<sub>n</sub><sup>-</sup> および (DMU)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 2–10) の光電子スペクトルを図1に示す。メチル基置換によって水素(結合)供与部位を完全に排除した DMU では、振動構造のない単一なバンドがサイズと共にほぼ単調に高エネルギー側にシフトした。一方、水素(結合)供与部位が 3 位のアミノ基に残っている MU では、4 量体でさらに大きく高エネルギー側にシフトすると共にスペクトル形状がややシャープになっていることがわかる。そして、6 量体でスペクトルは急激にブロードになり、低エネルギー側に VDE がシフトした。このように MU は、DMU で見られなかったスペクトルのサイズ変遷をしている。それぞれの分子構造を考慮すると、(MU)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 4–6) で観測された特徴的なスペクトル変化は、水素結合部位が関与した異性体の存在を示唆している。そこで、(MU)<sub>n</sub><sup>-</sup> 4量体の形状が 5 量体でも保持されているものと仮定し、5 量体以降のフィッティングを行うと、5 量体では低エネルギー側に新たなバンドが現れ、6 量体でその強度比は逆転し、7 量体以降では高エネルギー側の成分がほぼ消滅していることがわかる。以後、これら低エネルギーおよび高エネルギーバンド成分をそれぞれ“I”、“II”と呼ぶ。

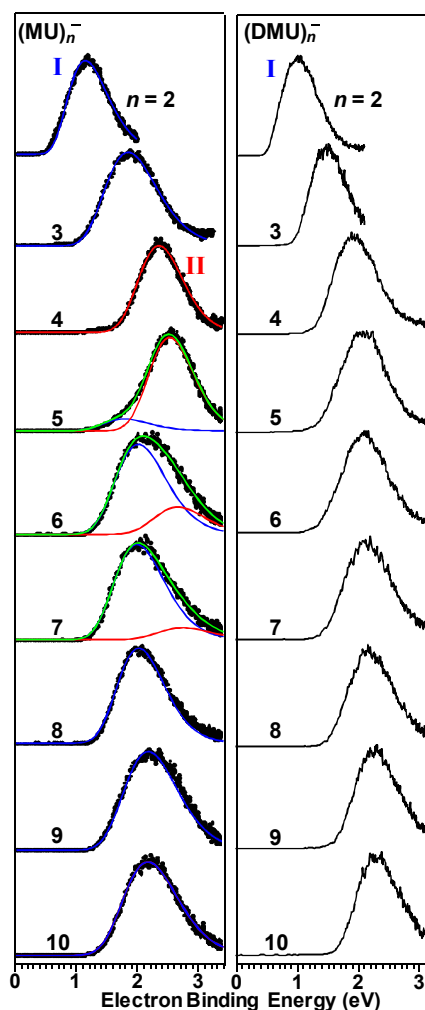


図 1 . (MU)<sub>n</sub><sup>-</sup>, (DMU)<sub>n</sub><sup>-</sup> クラスター (n = 2–10) の光電子スペクトル

これまでの結果から、MUで新たに現れた異性体IIは、水素結合が関与した構造体であると予想される。そこで  $(MU)_n^-$  における異性体IとIIの構造を明らかにするために、 $n=2, 3$  について DFT 計算 (B3LYP/6-31++G\*\*)を行った。2 量体における MU 中性の最安定構造は、結晶中においても見られる、3, 4 位の 2 点で水素結合を形成するワトソン-クリック型 (WC型)であった。<sup>3)</sup>しかし、MUダイマー負イオンでは、水素結合を介して2分子に余剰電子が非局在化したダイマーコア型負イオンではなく、1分子に局在化したモノマーコア型負イオンが最安定構造であった。得られた安定構造における ADE(点線)および VDE(実線)を実験値と比較すると、光電子スペクトルのピークトップの値(VDE 値)と、VDE 値が非常によく一致を示した。3 量体についても計算を行った結果、2 量体と同様に負イオンの最安定構造は、モノマーコア型であり、その VDE 値は実験値と非常によく一致を示した。以上から、2, 3 量体では、モノマーコア型負イオンが生成していると考えられる。一方、3 量体のダイマーコア負イオンの ADEと VDE 値が接近していることがわかる。これは、中性と負イオンの安定構造が類似していることを示しており、スペクトル形状はモノマーコア負イオンに比べてシャープになるものと予想される。ここで再び図1の  $(MU)_4^-$  に着目すると、 $(MU)_3^-$  に比べてスペクトルがシャープになっていることがわかる。以上のことから、異性体 I, II はそれぞれモノマーコア型負イオン、ダイマーコア型負イオンに帰属される。

負イオンコアのさらなる知見を得るため、MUとDMUの2成分混合クラスター負イオンの光電子スペクトルを測定した(図3)。ここで  $[(MU)_m(DMU)_n]^-$  を  $(m, n)$  と表記する。MUの方がDMUに比べてわずかに高い電子親和力を有することから、2成分時の余剰電子はMUに局在化する。 $m+n=2, 3$ の場合、MU, DMUの成分比によらずスペクトルに大きな変化は見られなかった。ところが、 $m+n=4, 5$ では、MUが2分子以上存在することによって、高エネルギー側に急激にシフトするというMUの4, 5量体負イオンと同様のスペクトル変化を示した。このことは、異性体IIがMU2分子が関与する負イオンコアをもっている

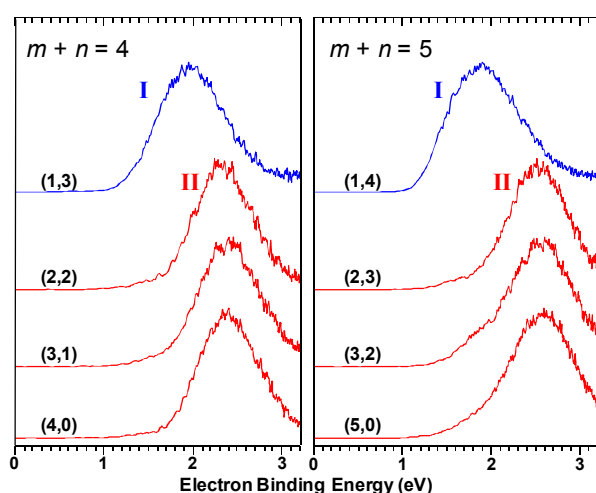


図3.  $[(MU)_m(DMU)_n]^-$  ( $m+n=4, 5$ ) の光電子スペクトル

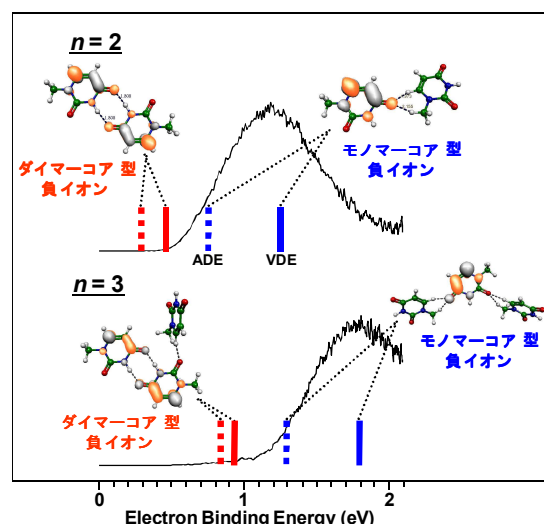


図2.  $(MU)_2^-$ ,  $(MU)_3^-$  の光電子スペクトルと DFT 計算によって得られた負イオン構造のエネルギー値の比較(点線:断熱脱離エネルギー(ADE)、実線:垂直脱離エネルギー(VDE))

ことを示すもので、多重水素結合を介したダイマーコア負イオンが形成していることを強く支持する。よって、ダイマーコア負イオンは2分子のMUまたはDMUの中性分子が溶媒和することで、モノマーコア負イオンによりも、一旦安定化するものの、4分子が溶媒和するとそれらの安定性が再び逆転し、モノマーコア負イオンを再び与えることがわかる。以上の結果から、 $(MU)_n^-$  では、 $n=3-6$  においてモノマーコア⇌ダイマーコア負イオンのスイッチングが起こり、狭いサイズ領域ながら、余剰電子が水素結合を介して非局在化したダイマー負イオン構造が安定に存在/共存することが明らかとなった。

- 1) T. Tsukuda, M. A. Johnson, T. Nagata, *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 429 (1997).
- 2) M. Mitsui, N. Ando, S. Kokubo, A. Nakajima, K. Kaya, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 153002, (2003).
- 3) R. K. McMullan, B. M. Craven, *Acta Crystallogr. B*, **45**, 270 (1989).