

3A01

グアニンヌクレオチドのリン酸基エステル化による非破壊的気化と赤外振動分光

(横浜市大院・生命ナノ¹, 愛工大・工², 名大院・情報科学³)

○浅見祐也¹ 元田彩香² 塚本眞幸³ 早川芳宏² 三枝洋之¹

【序】 生体中において単体で存在する核酸塩基ヌクレオチドは、塩基、糖、リン酸基という3つの要素を持つことで生体分子として機能している。またDNA二重らせん構造を詳細に解析する上で、塩基部での相互作用が重要であるが、そのバックボーンである糖やリン酸基の影響を無視することはできない。従来、核酸塩基ヌクレオチドの構造解析にはX線結晶回折やNMRの測定がなされてきたが、周囲に存在する環境の影響を受けるため、分子本来の構造や機能を知ることはできなかった。

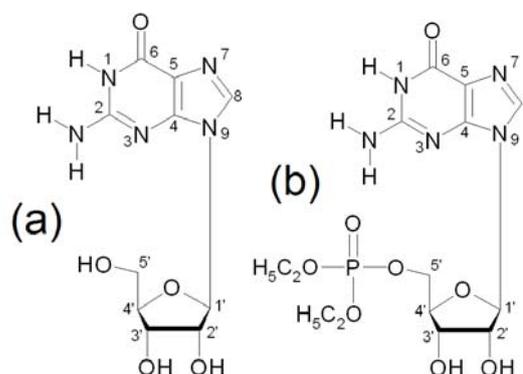


図1. (a)Gsと(b)diEtGMPの構造。

これまで、我々はレーザー脱離-超音速ジェット分光法を用い、図1(a)に示す核酸塩基と糖から成る化合物であるグアノシン(Gs)を非破壊的に気化し、孤立状態での微細構造を決定した。[1,2]しかし、このグアニンヌクレオチドは生体中では単体で存在しないため、リン酸基を含めたグアニンヌクレオチドとして議論する必要がある。しかしながら、一般的にヌクレオチドは、常温で放置しても脱プリン化反応が進行するため、非破壊的に気化することは極めて困難であった。

そこで、図1(b)に示すようにリン酸基部をジエチルエステル化したジエチルグアノシン5'-モノホスフェート(diEtGMP)を用いることで安定した気化を試みた。また電子スペクトル、赤外振動スペクトルの測定と理論計算を駆使し、安定なコンフォマーの帰属を試みた。

【手法】 合成した diEtGMP[3,4]と市販のグアノシン5'-モノホスフェート(GMP)類を対象に、レーザー脱離-超音速ジェット冷却法を用い、分子を気相孤立化させた。冷えた試料気体に対して、二光子共鳴イオン化(R2PI)により電子スペクトルを測定し、さらに赤外振動スペクトルの測定を行った。また理論計算により、様々なコンフォマーの安定構造と振動数を計算した。基底関数は全て6-311++G(d,p)を用い、構造最適化にはB3LYP法、相対エネルギーはMP2法の一点計算により評価した。また相対エネルギー5kJ/mol以内の安定構造に対して、B3LYP法で調和振動計算を行った。

【結果】 グアニンヌクレオチドのリン酸基エステル化による非破壊的気化：図2(a)に示すように、リン酸基がエステル化されていないGMPでは、脱離によるフラグメントであるグアニン($m/z=151$)、またその二量体($m/z=302$)が強く観測され、GMP由来の信号($m/z=363$)は観測されなかった。このことから、この化合物では脱離時に、脱プリン化反応を生じている可能性が示唆される。一方、図2(b)に示すdiEtGMPでは親イオンのピーク($m/z=419$)が初めて観測された。このdiEtGMPは脱離によるフラグメントが極めて少ないため、リン酸基部のエステル化はGMPの非破壊的な気化を飛躍的に促進させると考えられる。

さらに、図2(c)に示すようにキャリアガス中に微量の水蒸気を含ませた条件下では、高次の水和クラスターが観測された。Gsで同様の測定を行った場合と比較しても、より高次の水和クラスターが観測された。

ターが安定に生成していることから、リン酸基を含む特異的な水和構造を形成している可能性が示唆される。

赤外振動スペクトルと調和振動計算：図3に(a)diEtGMPと(b)Gsの赤外振動スペクトルと理論計算の結果を並べて示した。両者を比較すると、糖の2'-OH、3'-OH伸縮振動(3695 cm^{-1} 、3605 cm^{-1})と、塩基のenol-OH伸縮振動(3586 cm^{-1})に一致がみられた。しかし、アミノ基の対称、反対称伸縮振動(sNH₂、aNH₂)は、Gsに比べて大きくレッドシフトしている。このことは、リン酸基とアミノ基の間に内部水素結合が形成することを示唆する。従来Gsでは、塩基部の互変異性体keto、enolのうち、enol体のみが観測されており、糖5'-OHは塩基N3と内部水素結合を形成する[図3(b)]と帰属されている。[1] このことは、diEtGMPにおいても同様に分子内水素結合を持つenol体のコンフォーマー[図3(a)]であることを強く示唆する。

そこで、このコンフォーマーについて、調和振動計算を用いて構造の帰属を試みた。この結果、図3(a)diEtGMPと図3(b)Gsの構造間でみられるアミノ基の振動数のレッドシフトも実験値を再現し、図3(a)に示す構造であると結論できる。これにより、リン酸基と塩基間に形成する水素結合の存在が初めて明らかになった。

今後、リン酸基エステル化によるレーザー脱離法を用いることで、より高次の核酸塩基ヌクレオチドとその水和物を対象にした非破壊的気化と構造解析への展開が期待される。

[文献]

- [1] H. Saigusa, S. Urashima, H. Asami, *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 3455.
- [2] H. Asami, S. Urashima, H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 10466.
- [3] Y. Hayakawa, M. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12395.
- [4] M. Uchiyama, Y. Aso, R. Noyori, Y. Hayakawa, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 373.

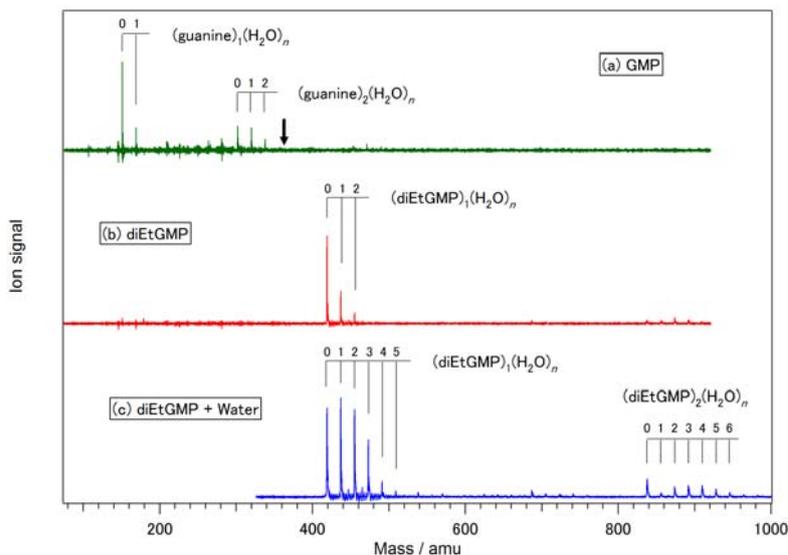


図2. R2PIによるTOF-massスペクトル。(a)GMP。(b)diEtGMP。(c)はキャリアガス中に水蒸気を加えた場合のスペクトル。またGMPの質量($m/z=363$)を(a)に矢印で示した。

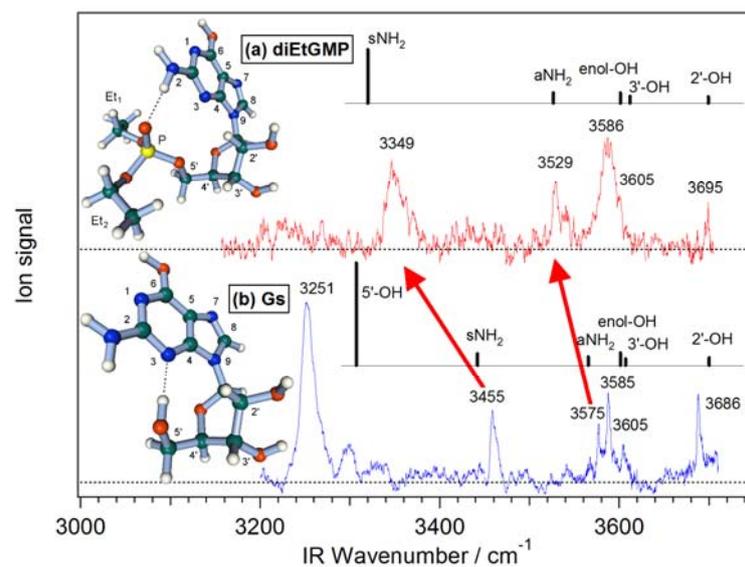


図3. 赤外振動スペクトル。(a)diEtGMPと(b)Gsについて実験値と理論計算による振動数を比較し、構造を帰属した。scaling factorは0.957を用い、図中には帰属された構造図をそれぞれ示した。またアミノ基の対称、反対称(sNH₂、aNH₂)伸縮振動にみられるレッドシフトを矢印で示した。

3A02

赤外-紫外二重共鳴分光法によるグアニン-シトシン及びグアニン-グアニン塩基対の 微細水和構造解析

(横浜市大院・生命ナノ¹, 横浜薬科大院・漢²)○浦島周平¹, 浅見祐也¹, 大場正志², 三枝洋之¹

【序】DNA 中の核酸塩基は、塩基間の相補的な対合により Watson-Crick 構造(図 1a)と呼ばれる特異的な水素結合を形成している。また一つの鎖上で隣接する核酸塩基間には π 電子による静電相互作用が働き、DNA の二重らせん構造はこれらの相互作用によって安定化している。

このような核酸塩基間に働く相互作用を分子論的に理解するためには、真空中に孤立気相化した核酸塩基対に関する研究が有用であるだろう。このとき生体分子の構造について議論するためにはその周囲に存在する水分子の影響まで考慮する必要があるが、これまでそのような実験は行われてこなかった。

そこで我々は水分子が核酸塩基対の構造に与える影響を解明することを目的として、グアニン-シトシン及びグアニン-グアニン塩基対を対象にその一水和物の微細構造決定を試みた。このとき本研究ではグアニンやシトシンにみられる互変異性を抑制するため、9-メチルグアニン(9MG)及び1-メチルシトシン(1MC)を用いて測定を行った(図 1)。その結果、9MG-1MC は一水和物でも Watson-Crick 構造を維持していることが示唆され、(9MG)₂ も水和の前後で塩基対の構造が変化しないことが明らかとなった。

【手法】レーザー脱離-超音速分子線法によって塩基対及びその一水和クラスターを生成し、二光子共鳴イオン化法により電子スペクトルを、赤外-紫外二重共鳴分光法により振動スペクトルを測定した。また、量子化学計算によって各異性体の結合エネルギーと振動スペクトルを計算した。

【結果と考察】

9MG-1MC

図 2 は 9MG-1MC とその一水和物の振動スペクトルである。9MG-1MC のスペクトルはすでに Abo-Riziq らによって Watson-Crick 構造(図 1a)と帰属されたスペクトルに一致した。[1] 9MG-1MC とその一水和物のスペクトルを比較すると、図中に示したように 9MG, 1MC それぞれの持つアミノ基の反対称伸縮の振動数が水和によって変化していないことがわかる。このことから、9MG-1MC は一水和物においても Watson-Crick 構造を維持していることが示唆される。

得られたスペクトルは単一の異性体によって説明することはできず、さらに紫外吸収がブロードであったため、異性体選択的に振動スペクトルを測定することはできなかつた。しかし得られたスペクトルを計算値と比較することで、図 2 に示した二つの構造を含む複数の異性体が観測さ

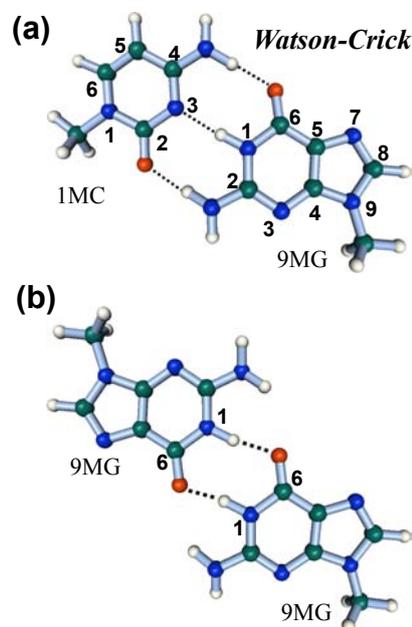


図 1. a. 9MG-1MC, b. (9MG)₂ の最安定構造.

れていることが示唆された。これらの異性体は量子化学計算によって誤差の範囲内で両者とも最安定であるという結果が得られている。

(9MG)₂

図3は(9MG)₂とその一水和物の振動スペクトルである。(9MG)₂のスペクトルは図に示した最安定構造に帰属され、計算された振動スペクトルと極めて良い一致を示した。

この異性体は最安定であるにも関わらずこれまで観測されず、従来この異性体はその高い対称性によって S₁←S₀ 遷移が禁制となるために観測できないと考えられてきた。[2] またこの異性体を構成しているケト体の9MGは励起寿命が短く単量体では観測できないことが知られているが、本研究によって、単量体では観測できない異性体が二量体の形成によって観測されるようになることが明らかとなった。

(9MG)₂とその一水和物のスペクトルを比較すると、(9MG)₂では二つのグアニンが持つアミノ基の伸縮振動が縮退していたのに対し、水和物ではそれぞれ分かれて観測されていることがわかる。これは水和によってクラスターの対称性が失われたことを意味しているが、水和によるアミノ基の振動数の変化が大きいことから、この一水和物は塩基対の構造が水和の前後で変化していないと考えられる。さらに計算によって得られた振動スペクトルとの比較によって、この一水和物は図に示した最安定構造に帰属される。

以上のように、本研究によって9MG-1MC及び(9MG)₂は一水和の前後で塩基対の構造が変化しないことが実験的に示唆された。しかし水和による構造変化まで考慮して量子化学計算を行った結果、塩基対の安定性は計算レベルに強く依存し、二つの塩基がスタッキングした異性体が水和によって安定化することが明らかとなった。計算の詳細はポスター(3P020)で報告する。

【文献】

- [1] A. Abo-Riziq, L. Grace, E. Nir, M. Kabelac, P. Hobza, M. S. de Vries; *Proc. Natl. Acac. Sci.*, 2005, **102**, 20.
- [2] E. Nir, C. Janzen, P. Imhof, K. Kleinermanns, M. S. de Vries; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 740
- [3] S. Urashima, H. Asami, M. Ohba, H. Saigusa; *J. Phys. Chem. A*, 2010, DOI: 10.1021/jp102918k

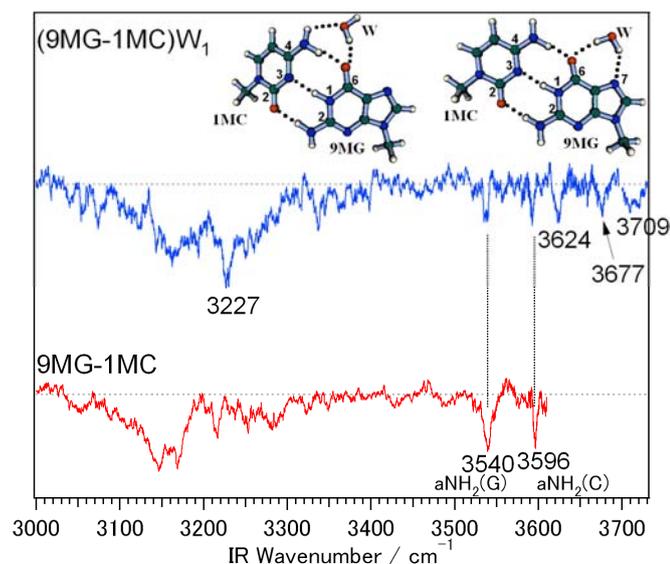


図2. 9MG-1MCとその一水和物の振動スペクトル。aNH₂(C)及びaNH₂(G)はそれぞれ1MC, 9MGの持つアミノ基の反対称伸縮振動を示す。

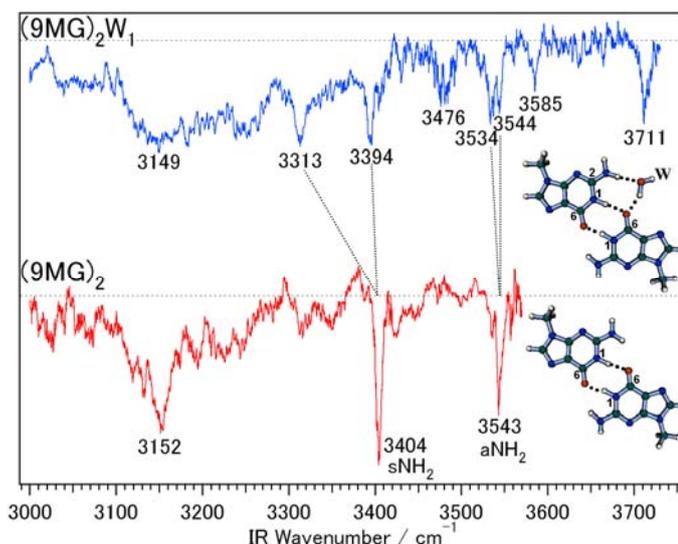


図3. (9MG)₂とその一水和物の振動スペクトル。aNH₂, sNH₂はそれぞれアミノ基の反対称伸縮、対称伸縮振動を示す。

カリックス[4]アレンの種々のゲスト分子包接構造に関する研究

(広島大院・理¹ PNNL²) ○金子翔平¹ 本玉直哉¹ 井口佳哉¹ 江幡孝之¹Sotiris S. Xantheas²

【序論】カリックスアレンは様々なゲスト分子との包接化合物(encapsulation complex)をつくることが知られている。当研究室では超音速分子線とレーザー分光を用い、ホスト分子であるカリックス[4]アレン(C4A)をアルゴンや水などの分子をゲスト分子として包接構造の決定や包接エネルギーを求めてきた。その結果、Arは分散力で、一方水は主に双極子-双極子相互作用でそれぞれC4Aに内包されることがわかった。本研究ではこれらのゲスト分子に加え、極性分子のアンモニア、非極性分子のアセチレンを用いて、C4Aのゲスト分子包接構造や主体となる相互作用について議論する。

【実験】ポリイミド製のパルスノズルに装填したC4Aを加熱気化させ、ゲスト分子とキャリアガス(NeやHe)との混合ガスを超音速ジェットとして噴射し、生成したコンプレックスの電子スペクトル(LIFスペクトル、共鳴二光子イオン化(R2PI)スペクトル)、赤外スペクトル(赤外-紫外二重共鳴(IR-UV DR)スペクトル、赤外光解離(IRPD)スペクトル)を測定した。また並行して量子化学計算(M05-2X/6-31+G*およびMP2/aug-cc-pVDZ)を行ない、安定構造と赤外スペクトルを求め、実験との比較を行なった。

【結果・考察】・C4A-NH₃コンプレックス

図1にこれまで観測したC4Aコンプレックスの電子スペクトルの0,0バンドのレッドシフト値とゲスト分子の分極率との相関を示す。C4A-NH₃の0,0バンドはモノマーの0,0バンドから210cm⁻¹レッドシフトしている。これはArのような無極性分子が分散力で包接される場合のレッドシフト値と比べてかなり大きい。また、この数値はC4A-H₂Oの0,0バンドのレッドシフト値200cm⁻¹と近い。この結果からNH₃もH₂O分子と同様な相互作用でC4Aに内包されたコンプレックスを形成することが予測される。図2は(a),(b)にそれぞれC4AとC4A-NH₃のIR-UV DRスペクトル、(c)にC4A-NH₃のIRPDスペクトルを示す。また、(d),(e)に量子化学計算(M05-2X/6-31+G*)で求めた二つの安定構造のIRスペクトルを示す。観測した赤外スペクトルはC4Aの水素結合したブロードなOH伸縮振動が3160cm⁻¹

を中心に見られる。

M05-2X/6-31+G*で得られたC4A-NH₃の構造を図3に示す。(a)endo-complexと(b)exo-complexの2つの安定構造が得られ、endo-complexの方がexo-complexに比べ、

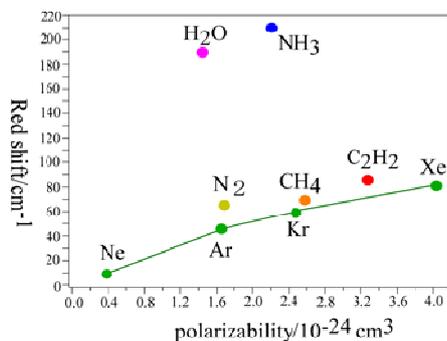


図1.分極率と0,0バンドのレッドシフト値との相関

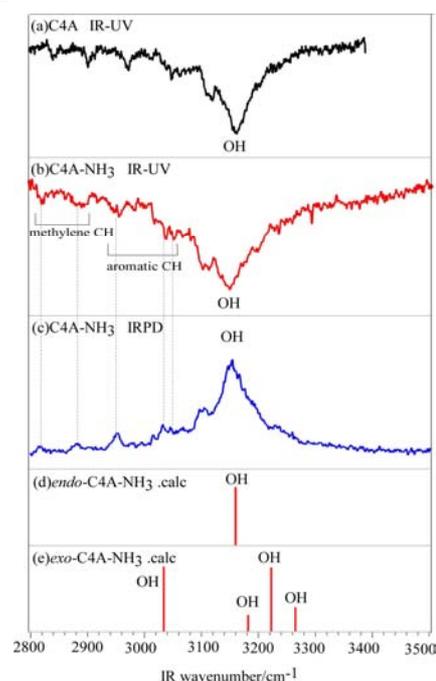


図2. C4A-NH₃の赤外スペクトルと量子化学計算で得られた振動スペクトル

12.85kJ/mol も安定であることがわかった。振動数計算の結果を見ると、*endo-complex* は OH 伸縮振動が分裂していないのに対し、*exo-complex* は OH 伸縮振動が 4 つに分裂しており、*endo-complex* の赤外スペクトルが観測したスペクトルを再現している。MP2/aug-cc-pVDZ 計算でも同様の結果が得られた。従って赤外スペクトルの比較も C4A-NH₃ は NH₃ が内包された *endo-complex* であると示唆しており、エネルギー的な安定性の結果も踏まえ、C4A-NH₃ は NH₃ が C4A に内包された *endo-complex* であると結論した。

また、IRPD スペクトルと IR-UV DR スペクトルの比較から C4A-NH₃ の結合エネルギーは 2820cm⁻¹ よりも小さいと見積もった。この値は C4A-H₂O の結合エネルギー3140cm⁻¹ よりも小さい。この違いはそれぞれのゲスト分子の双極子モーメントの大小 ($\mu_{\text{NH}_3}=1.472 \text{ D}$, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=1.855 \text{ D}$) と対応しており、C4A-H₂O の双極子-双極子相互作用が C4A-NH₃ よりも大きいためであると結論した。

・ C4A-C₂H₂ コンプレックス

C4A- C₂H₂ の 0,0 バンドはモノマーから 84cm⁻¹ レッドシフトしている。この値は C4A-NH₃ や C4A-H₂O のレッドシフト値と C4A-Ar などの無極性分子のレッドシフト値の中間の値である。図 4 には(a)に C4A の IR-UV DR スペクトル、(b)に C4A- C₂H₂ の IRPD スペクトルを示す。また、(c)(d)に量子化学計算(M05-2X/6-31+G*)で求めた 2 つの安定構造の IR スペクトルを示す。観測した赤外スペクトルは C4A の水素結合した OH 伸縮振動が幅広く見られ、またそのピーク位置はモノマーに比べて位置は 20cm⁻¹ ほどブルーシフトしている。一方 M05-2X/6-31+G*計算では C4A-NH₃ と同様に *endo-complex*(図 5(a))と *exo-complex*(図 5(b))が得られ、*endo-complex* が *exo-complex* よりも 22.72kJ/mol 安定であることがわかった。振動数計算の結果を見ると、*endo-complex* は OH 伸縮振動が 80cm⁻¹ 分裂しており、*exo-complex* では OH 伸縮振動の分裂はかなり小さい。MP2/aug-cc-pVDZ 計算でも同様の結果が得られた。*endo-complex* の分裂はアセチレンが CH... π で水素結合した構造をしており、アセチレンの挿入によって C4A の構造が歪み、OH 伸縮振動の縮重が崩れるためであると考えられる。今後より信頼性の高い IR スペクトルを測定して OH 伸縮振動の分裂の有無を検証する予定である。

更に発表では C4A-CH₄、C4A-N₂ コンプレックスの構造と IR スペクトルについても議論する。

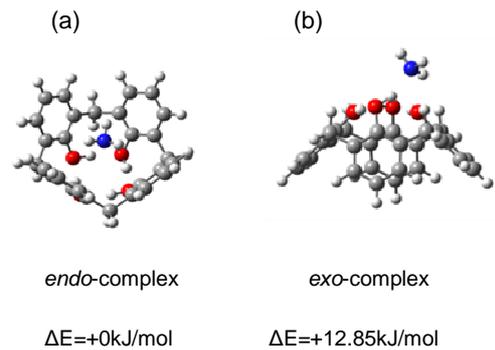


図 3. C4A-NH₃ の構造

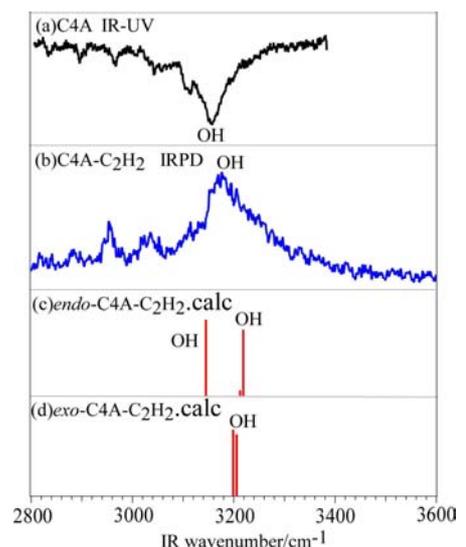


図 4. C4A-C₂H₂ の赤外スペクトルと量子化学計算で得られた振動スペクトル

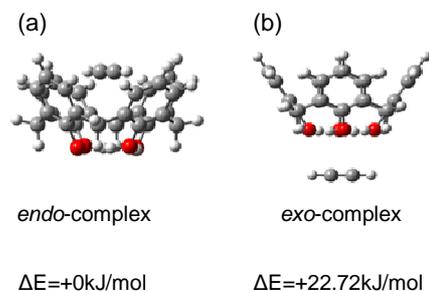


図 5. C4A-C₂H₂ の構造

3A04

固体パラ水素中の準安定 Xe 原子の分光研究

(¹岡山大極限量子研、²岡山大埋、³岡山大自然、⁴京都大理、⁵UBC化学、⁶近畿大理工)

○ 久間 晋¹、中嶋 享²、福見 敦³、川口 建太郎³、宮本 祐樹³、百瀬 孝昌⁵
中野 逸夫³、南條 創⁴、大饗 千彰³、笹尾 登¹、佐藤 晴一³、谷口 敬¹、唐 健³
若林 知成⁶、山口 琢也³、吉村 太彦²、湯浅 一生³

【序】超放射は励起状態にある原子・分子集団の分極がコヒーレントに成長することにより、通常の内然放射よりも短い時間スケールで光パルスを放出する現象である。Dicke [1] による提案、Feld [2] らによるフッ化水素ガスでの直接観測以来、超放射は様々な気体や凝縮相で研究が行われてきた。我々は2光子対超放射という新しい現象の実現を目指す。対象として本研究ではキセノン原子 (Xe) の第一励起状態を用いた。この状態は基底状態からの1光子の電気双極子遷移は禁制となる準安定状態である。一般に、超放射は基底状態と励起状態の反転の大きさによりパルスの強度とタイムスケールが決定されるため、高濃度のサンプルを準備することは2光子超放射を実現する上で有利になる。そこでマトリックス媒質中にXeを高濃度で単離することを試みた。

我々は量子固体である固体パラ水素 (para H₂) [3] をマトリックス媒質として用いた。パラ水素分子はその微小な相互作用と軽い質量により、固体中で大きな零点振動を示す。その結果、固体パラ水素はゲスト原子・分子にとって孤立系に近い環境であることが知られている。固体パラ水素を媒質として用いることで、凝縮相にも関わらずXe原子のコヒーレンスが比較的長時間保たれることが期待できる。

この研究では、まず固体パラ水素中にXeを高濃度 (~ 1000 ppm) で単離し、2光子超放射の始状態となる準安定状態に遷移させることを目指して、Xeの電子状態のエネルギー構造をVUV吸収分光およびレーザー誘起蛍光法を用いて調べた。

【実験と結果】サンプル作成は、Xeとpara H₂の混合ガスを基板上に吹き付けることで行った (rapid vapor deposition)。基板は電気冷凍機により4 Kに冷却されている。今回は比較的大きいサンプルを作るために吹き付け方向以外をMgF₂基板で囲まれたセルを用い、吹き付け時のガス流速と基板温度を最適化することで15 mm × 15 mm × 10 mmサイズの透明な結晶を作成することができた。Xe原子の単離は、FT-IR分光器で水素の振動回転遷移のサブバンドを観測することで確認した [4]。

図1に気相でのXe原子の電子エネルギー準位を示す。基底状態は1S₀、第一励起状態は5p⁵ (²P_{3/2}) 6s [3/2]₂ (6s [3/2]₂ と略記) である。前述のように、この励起状態は基底状態からの遷移は禁制であるが、近接した第二励起状態である6s [3/2]₁ に対しては許容である。そこでまず固体パラ水素中のXeの1S₀から6s [3/2]₁の遷移をVUV吸収分光により調べた (図1のスキーム(1))。励起光源は重水素ランプを用いモノクロメータで吸収強度の波長依存性を調べた。図2に観測されたスペクトルを示す。遷移は9.0 eV (72500 cm⁻¹) にピークをもち線幅は0.2 eV (1600 cm⁻¹) であることがわかった。気相からのずれは6%のブルーシフトである。

次に6s [3/2]₂状態について情報を得るために、6p状態への励起をUV領域の2光子遷移により行った (図1のスキーム(2))。6p状態からは気相では数十ナノ秒で前述の6s状態へ緩和することが知られている [5]。この測定では2光子励起後の6p → 6sの発光を観測した。UV励起光は、ナノ秒

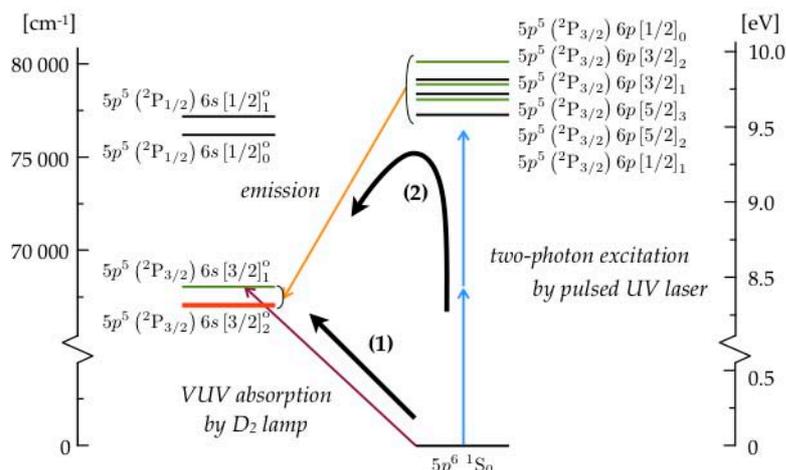


図1
気相での Xe のエネルギー準位。
縦軸は基底状態からのエネルギー。スキーム (1) と (2) はこの研究で行った固体パラ水素中での VUV 吸収測定および UV 2 光子励起蛍光測定を示す。

Nd:YAG レーザー励起の色素レーザーからの出力を BBO 結晶を用いて倍波をとることにより得た。図3に示すように励起波長 235 nm に対して 730 nm 付近に単一の発光ピークが見られた。線幅はおよそ 50 cm^{-1} であった。この $6p - 6s$ のエネルギー差 (1.7 eV) は、VUV 吸収測定で得られた $6s$ 状態のエネルギー (9.0 eV) および UV 2 光子励起蛍光測定で得られた $6p$ 状態のエネルギー (10.6 eV) とよい一致を示す。

以上で得られたスペクトルは、固体パラ水素中の分子の振動回転遷移で一般に観測されてきたものよりかなりブロードな線幅を示している。これは Xe の電子励起あるいは緩和により、始状態と終状態で原子-水素分子間の相互作用ポテンシャルが変化するためであると考えられる [6]。またこれまでのところ、2 光子励起後の $6p$ からの遷移で期待される $6s [3/2]_1$ と $6s [3/2]_2$ への遷移がスペクトル上で分離できていない。スペクトルの励起波長依存性および寿命の測定により発光スペクトルを詳細に調べることで分離できる可能性がある。また $6s [3/2]_1$ 状態からは基底状態への遷移が許容であるので、2 光子励起後に VUV 領域をモニターすることにより、 $6s [3/2]_1$ から基底状態への遷移を観測することもエネルギー構造を知る上で重要である。これらの取り組みについても報告する。

【文献】

[1] Dicke, *Phys. Rev.* **93**, 99 (1954).
 [2] Skribanowitz, Herman, MacGillivray, and Feld, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 309 (1973).
 [3] Momose and Shida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 1 (1998).
 [4] Raston and Anderson, *J. Mol. Spectrosc.* **244**, 138 (2007).
 [5] Sabbagh and Sadeghi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 297 (1977).
 [6] Tam, Macler, DeRose, and Fajardo, *J. Chem. Phys.* **113**, 9067 (2000).

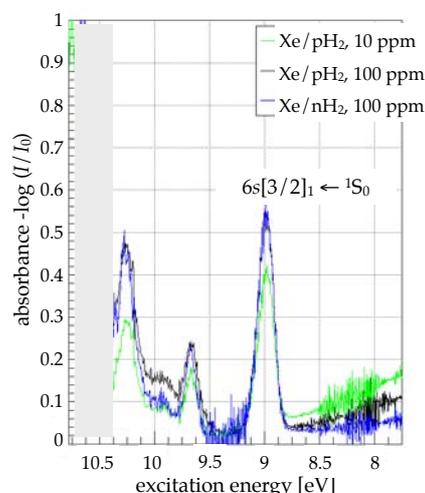


図2 Xe/H₂ のVUV 吸収スペクトル。

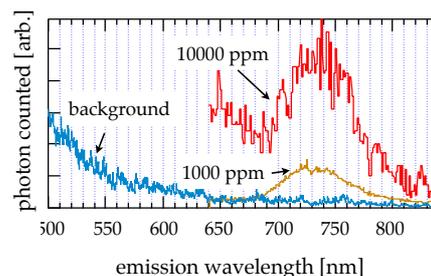


図3 Xe/H₂ の蛍光スペクトル。波長 235 nm の UV 2 光子で励起後の発光によるもの。

固体パラ水素中に生成する H_6^+ ラジカルイオンの ESR 分光研究

(原子力機構*, 名大院工**) ○熊田高之*, 清水裕太**, 熊谷純**

【水素ラジカルイオンのこれまでの研究】 H_2 の放射線分解によって生じる H_2^+ イオンは、



反応によって、瞬時に閉殻構造を持つ H_3^+ となる。 H_2 の質量分析実験において観測される主生成イオンは、 H_3^+ およびその H_2 との複合体 $H_3^+(H_2)_n$ といった奇数水素イオンである。一方、Kirchner and Bowers [1] は、僅かに観測される偶数水素イオン（水素ラジカルイオン）の中でも、 $H_6^+ \gg H_8^+ > H_{10}^+ > H_4^+$ と、特異的に H_6^+ が高い収率を持つことを見出した。彼らは $H_3^+(H_3^*)$ などの複合体を提唱し、Montgomery and Michels [2]、黒崎・高柳[3]は H_3^+ でなく、 H_2^+ をコアに持つ D_{2d} 対称性の H_6^+ ラジカルイオンの存在を理論予測した(図 1(b)) が、実験による検証がなされないままであった。

【ESR 法による H_6^+ スペクトルの観測】 近年我々は、図 2 に示すように、 γ 線照射した固体パラ水素(p- H_2)、及び p- H_2 - D_2 (1-8 mol%)、p- H_2 -HD(1-8 mol%)中に、シャープな 50 本にも及ぶ ESR 信号を新たに観測することに成功した[4]。理論計算との比較から、それらは図 1 (b)に示す $H_6^+(D_{2d})$ と、その同位体置換体 H_3D^+ , $H_4D_2^+$, $H_2D_4^+$ のものであることが判明した。フィッティングにより決定した HFCC 値は理論値に非常に近く、僅か 1-4 個の HFCC 値で実験データをほぼ完璧に再現している。

4 K で 3 kGy 照射時に生成する H_6^+ は 10^{-4} ppm 程度であり、H 原子ラジカル(数 ppm)や、捕捉電子 ($\leq 10^{-2}$ ppm) に比べて収率ははるかに小さい。

【6 はマジックナンバー】 無数の水素分子に取り囲まれた固体パラ水素中でも、観測された水素ラジカルイオンは H_8^+ でも H_{10}^+ でも H_{∞}^+ でもなく H_6^+ であることは興味深い。水素ラジカルイオンにとって 6 はマジックナンバーなのである。黒崎・高柳は H_8^+ , H_{10}^+ , H_{12}^+ , H_{14}^+ の分子軌道計算を行い、構造的にも電子・スピン密度分布からも、それらはあくまで $H_6^+(H_2)_n$ 複合体の性質をもつことを見出した。図 1(c)の 3-4、5-6 の H_2 は、1-2 の H_2^+ -core と約 2 eV

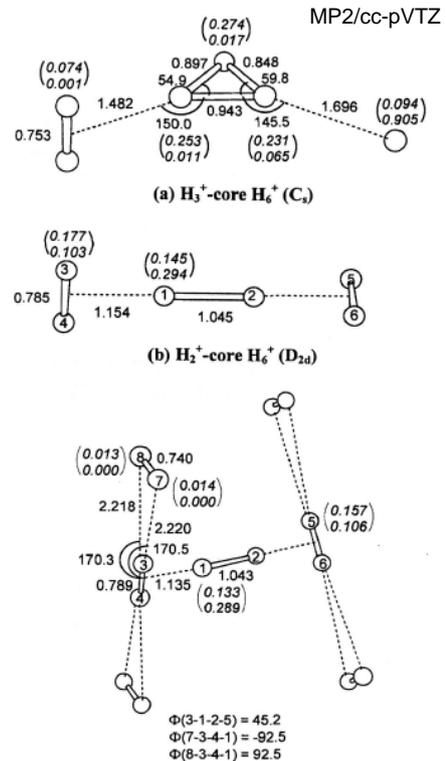


図 1 H_6^+ と H_{14}^+ の分子構造[3]。距離は Å。括弧内上段は電荷密度、下段はスピン密度

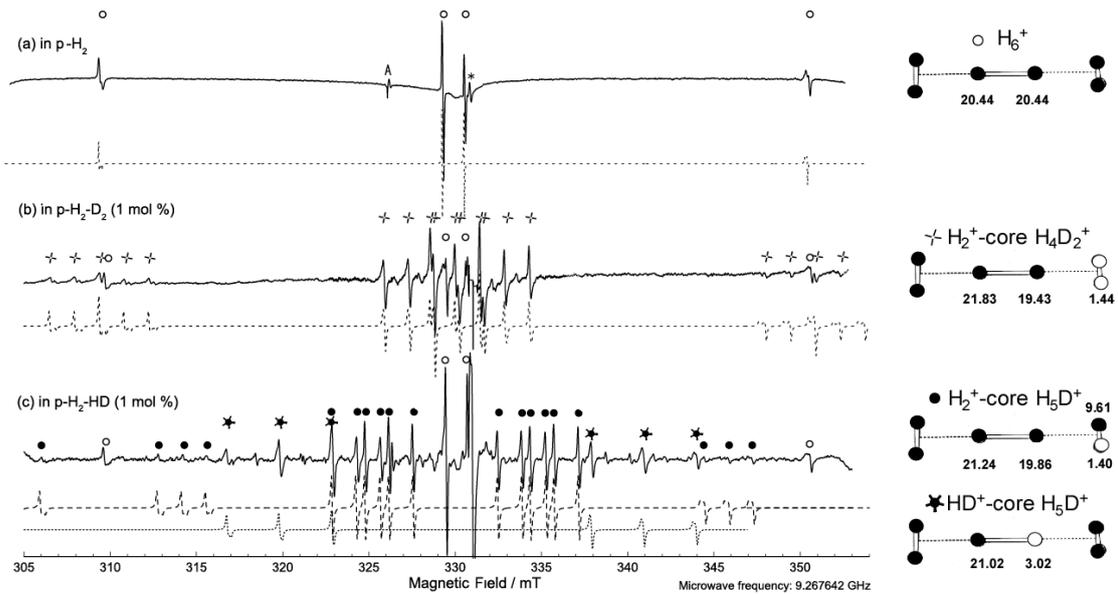


図2 γ 線照射した固体パラ水素中の ESR スペクトル。点線は右の HFCC 値(mT)を用いてシミュレートしたもの。両端の H_2 は 4K で主軸周りの回転量子数 $J_{sid} = 0, I_{sid} = 0$ の核スピン量子数を取るため、その HFCC による ESR 信号の分裂は観測されない。B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による HFCC の計算値は、コア部で 20.079 mT(D は 3.08 mT)、両端部で 10.263 mT(D は 1.58 mT)であり、実験値と非常に近い。

の結合エネルギーを持つのに対し、4 隅の H_2 と中心の H_6^+ の結合はわずか 0.04 eV である。

【同位体濃縮反応】 $p\text{-H}_2\text{-D}_2$ (1 mol%)中に生成する H_6^+ と $H_4D_2^+$ の生成比は 1:4、 $p\text{-H}_2\text{-HD}$ (1 mol%)中の H_6^+ と H_5D^+ の比は約 1:2 であり、統計的な予測より優位に同位体置換体が生成していることがわかる。また、 H_6^+ の半減期は $p\text{-H}_2$ に添加する D_2 や HD の濃度増加とともに短くなることも見出した [5]。これらの結果は、同位体濃縮反応、



が起きたためであると考えられる。零点振動エネルギーの差に起因する発熱エネルギーは、4 K の熱エネルギー (0.4 meV) よりはるかに大きいため、逆反応は考えなくてよい。これは、暗黒星雲における H_3^+ の同位体濃縮反応と全く同じ機構である。

【参考文献】

- [1] N. J. Kirchner and M. J. Bowers, J. Chem. Phys. **86**, 1301 (1987).
- [2] J. A. Montgomery, Jr. and H. H. Michels, J. Chem. Phys. **87**, 771 (1987).
- [3] Y. Kurosaki and T. Takayanagi, J. Chem. Phys. **109**, 4327 (1998).
- [4] J. Kumagai, Y. Shimizu, T. Kumada, et al., J. Chem. Phys. **127**, 024505 (2007).
- [5] Y. Shimizu, M. Inagaki, T. Kumada, and J. Kumagai, J. Chem. Phys. **132**, 244503 (2010).

水和 Co^+ イオンの赤外光解離スペクトルと配位・溶媒和構造

(九大院理¹・分子研²) ○古川 一輝¹, 大橋 和彦¹, 古閑 信宏¹, 今村 俊貴¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶液中における金属イオンと周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの反応性に大きな影響を及ぼしている。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式を微視的レベルで解明することは、金属触媒や金属タンパクの働きを知る上で極めて重要である。遷移金属イオンの溶媒和については、これまでに段階的な結合エネルギーの測定や量子化学計算が行われ、その結果に基づいて議論されてきた。この結合エネルギーの段階的な変化にみられる傾向は、金属の種類によって異なることが知られており、金属イオンの価電子数およびスピン状態がその溶媒和構造に影響を与えていると推察される。当研究室では既に、 Cu^+ 及び V^+ の水和構造を決定している[1,2]。本研究では、 Co^+ の水和構造を調査し、 Co^+ イオンが特異的な配位構造を示すことを見出した。

【実験】 タンデム型四重極質量分析器と光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。レーザー照射により蒸発した Co^+ を超音速ジェット法により生成した水分子クラスターにより捕捉し、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成した。質量選別-赤外光解離分光法により赤外スペクトルを測定した。また、密度汎関数理論(DFT)法により、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動スペクトルを計算した。

【結果と考察】 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 3$)については、 $\text{Co}^+-\text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギーが赤外光子エネルギーよりも大きいいため、効率的な解離が起きず光解離スペクトルが得られない。このため、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に N_2 を付加した $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{N}_2$ の光解離スペクトルを測定した。図1に、 $n=2$ および3についてのOH伸縮振動領域の赤外光解離スペクトルを示す。いずれの場合も、水分子の対称(ν_1)および逆対称(ν_3)伸縮振動由来のバンドが観測されている。 ν_1/ν_3 バンドのピーク波数は $3617/3695 \text{ cm}^{-1}$ ($n=2$)、 $3625/3707 \text{ cm}^{-1}$ ($n=3$)である。溶媒分子数の増加にともない、ピーク波数が徐々に孤立水分子の値($3657/3756 \text{ cm}^{-1}$)に近づいていくことがわかる。DFT計算により得られた $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造は、 $n=2$ が直線型、 $n=3$ がT字型の直接配位構造であった。 $n=3$ のT字型構造には、もう1分子の水分子が配位する余地があることから、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の構造は平面四角形になると予測される。

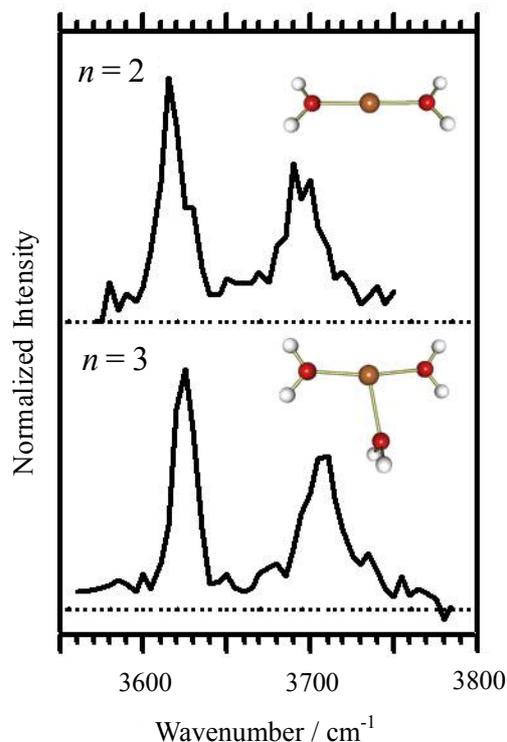


図1. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{N}_2$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の最安定構造

図 2 に $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の安定構造およびその振動スペクトルを示す。予測どおり平面四角形型の(4+0)構造(図 2c)が得られたが、最安定構造は4番めの水分子が第1水和圏の2つの水分子を2本の水素結合により架橋して第2水和圏を形成した(3+1)A構造(図 2b)であった。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ のスペクトル中には、 3600 cm^{-1} 以下の領域にバンドが観測される。これは、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ において、直接 Co^+ に配位せず水素結合を介して第2水和圏を占める水分子が存在していることを意味する。DFT計算による(3+1)A構造の振動スペクトルも実測のスペクトルと良い一致を示している。 N_2 を付加した低温条件下のクラスターイオンにおいては、エネルギー(エンタルピー)的に有利な構造が観測される。したがって、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の最安定構造は(3+1)A構造ということになり、DFT計算の計算結果が裏付けられる。

$\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \geq 4$)については、 N_2 なしでスペクトルを測定することができた。図 3 に $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の赤外光解離スペクトルとDFT計算による(3+1)Aとは異なる3配位構造およびその振動スペクトルを示す。 N_2 を付加していない場合、内部エネルギーが大きいホットな条件下におけるスペクトルが観測される。 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ のスペクトルとは異なり、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ のスペクトルには、 3300 および 3140 cm^{-1} 付近に2つのバンドが観測される。これらのバンドは、4番めの水分子が1本の水素結合を介して第2水和圏を占める(3+1)Bおよび(3+1)C構造に帰属できる。(3+1)Bおよび(3+1)C構造は水素結合が1本のみであるため、(3+1)A構造と比較して、水分子の運動の自由度が大きく、エントロピー的に有利である。このため、ホットな条件下において(3+1)Bおよび(3+1)C構造の相対比が増大したと考えられる。

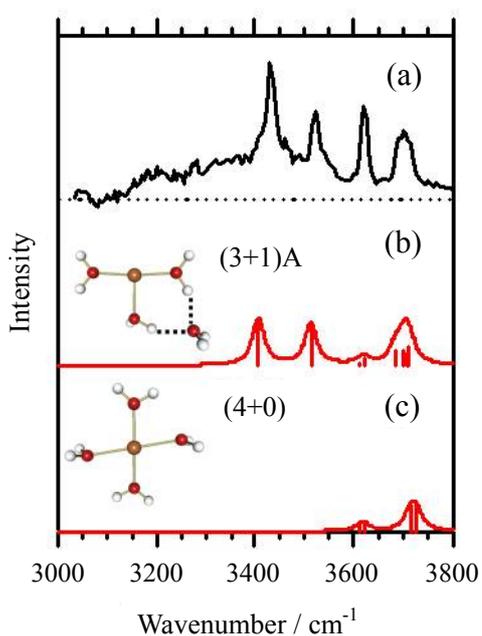


図 2. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{N}_2$ の赤外光解離スペクトル(a)とDFT計算により得られた $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の安定構造およびその振動スペクトル(b,c)

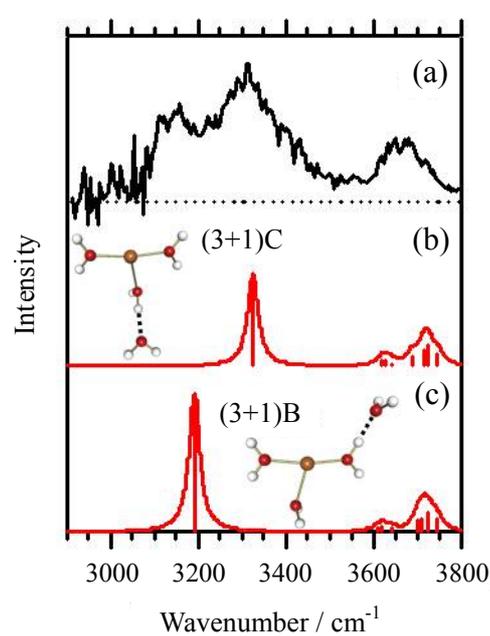


図 3. $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の赤外光解離スペクトル(a)とDFT計算により得られた安定構造およびその振動スペクトル(b,c)

レーザー脱離・超音速ジェット法による3残基ペプチド Z-Pro-Leu-Gly-NH₂の電子・振動スペクトル —気相中の安定なコンフォメーションの構造決定

(東工大・資源研¹, 東理大・理²)

○山田 浩平¹, 浅川 稔朗¹, 石川 純¹, 石内 俊一¹, 築山 光一², 藤井 正明¹

【序】近年 DNA 2重らせんに代表される生体内の超分子の機能を気相での精密構造に基づき解明する試みが盛んになっている。特に神経伝達における神経伝達物質の分子認識過程は薬学、生理学の分野だけでなく分子科学的にも非常に興味深いテーマである。分子認識過程では分子の立体的な違いにより相手を精密に認識しており、その過程を精密に理解するためには構造化学的なアプローチが不可欠である。

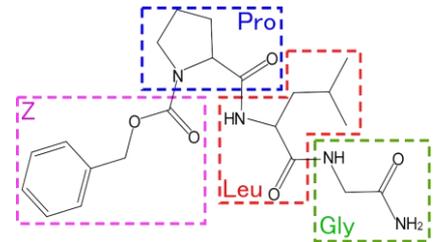


Fig.1 Z-Pro-Leu-Gly-NH₂の構造

本研究で取り上げる3残基ペプチドPro-Leu-Gly-NH₂は代表的な神経ペプチドであるオキシトシンの部分構造であり、分子認識部位として重要である。部分ペプチドの構造を調べる上で、極性を持つアミノ基やカルボキシ基の存在はペプチド主鎖の水素結合ネットワークの環境を乱す[1][2]。従って部分ペプチド固有の正確な構造を得るためには、部分的に切り出す前と同じ環境に近づけるよう末端の処理を適切に行う必要がある。そのため、N末端側をギ酸ベンジル (Z-基) でキャップしたZ-ペプチド(Z-Pro-Leu-Gly-NH₂, Fig.1 参照)を用いた。このペプチドにレーザー脱離・超音速ジェット法を適用して、極低温孤立気相状態で共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル, UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトル, IR dip スペクトルを測定した。分子動力学計算及び量子化学計算を用いて安定なコンフォメーションとその理論赤外スペクトルを求め、実験結果と比較することにより、観測されたコンフォメーションの帰属を行った。

【実験】Z-Pro-Leu-Gly-NH₂は不揮発性・熱分解性であるためレーザー脱離法を用いた。マトリクスとしてグラファイト粉末を混合した試料をグラファイトディスク側面に塗布し、そこにNd³⁺:YAG レーザーの基本波 1064 nm を照射し、脱離・気化させた。これをパルス状に噴射した Ar ガス(よどみ圧: 20 bar)で押し流し、超音速ジェット流を得た。ジェット中の極低温 Z-Pro-Leu-Gly-NH₂ に紫外レーザーを照射し、REMPI 分光法により電子スペ

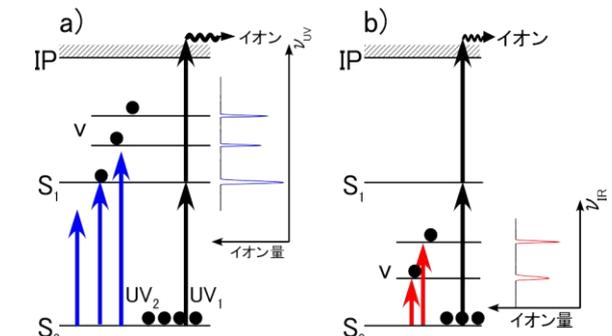


Fig.2 a) HB 分光法および b) IR dip 分光法の原理

クトルを測定した。この方法では共存するコンフォマーの電子遷移が同時に観測されるため、HB 分光法を用いてこれらを区別した(Fig.2a)。第1の紫外レーザー(UV₁)を特定のコンフォマーの電子遷移エネルギーに固定することで特定のコンフォマーのみを選択的にイオン化する。このイオン量をモニターしながら第2の紫外レーザー(UV₂)を UV₁ よりも前に照射し波長掃引すると、UV₂ が電子遷移エネルギーに一致した際に、電子励起によって基底状態の分子数が減少するため、モニターしているイオン量が減少する。従って、UV₁ によって生じるイオンを UV₂ の波数に対してプロットすることにより、UV₁ で選択した特定のコンフォマーの電子遷移をイオン量の減少として抽出することが出来る。次に、区別したコンフォマーに対して IR dip 分光法を適用し赤外スペクトルを測定した(Fig.2b)。原理は HB 分光法と同様で、UV₂ の代わりに波長可変赤外レーザーを使用することで赤外吸収をイオン量の減少として観測する。実測の赤外スペクトルと量子化学計算で得られる理論赤外スペクトルを比較することでコンフォマーの構造を決定した。

【結果・考察】 Z-Pro-Leu-Gly-NH₂ のオリジン領域における S₁-S₀ REMPI スペクトルを Fig.3a に示す。約 150 cm⁻¹ の範囲に 5 本の鋭いバンドが観測された。複数コンフォマーの共存の有無を確認するために HB 分光法を適用した。Fig.3b にはプローブ光を 37448cm⁻¹ に固定して測定した HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルで観測された 5 本のバンドのうち、最も強度が高い 3 本のバンドが 1 つのコンフォマーに由来することが分かった。これらのバンドはオリジンバンドから～数十 cm⁻¹ 以内にあるため、ペプチド骨格のねじれによる低振動モードの振電バンドであると帰属した。また REMPI スペクトルの強度比から、1 つの安定コンフォマーに分布が集中することが分かった。続いてこのメインコンフォマーに対して IR dip 分光法を適用した (Fig.4a)。NH 伸縮領域に 5 本のバンドが観測されたが、Z-Pro-Leu-Gly-NH₂ は NH 基を 4 個もつため、4 本のバンドしか観測されないはずである。1 本多く観測された原因は Fermi 共鳴による分裂と考えられる。

Mons らによると、ペプチド中の水素結合しない NH 伸縮振動は約 3490cm⁻¹ に観測されることが報告されており [3]、Gly 並びに Leu 中の NH は分子内水素結合を形成していることが分かった。Fig.5, 4b) に量子化学計算で得られた最安定構造とその理論赤外スペクトルを示す。構造最適化並びに振動数計算は B3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。Gly の NH が大きく低波数側にシフトしているため、ギ酸ベンジル基のカルボニル酸素と強い分子内水素結合をしていることが示唆される。この C=O 伸縮振動数の計算値は 1667cm⁻¹ であるので、NH 伸縮振動基音と C=O 伸縮振動 2 倍音の間で Fermi 共鳴を起こしている可能性がある。今後これを検証するために、モード間のカップリングを考慮した非調和振動計算を行う予定である。

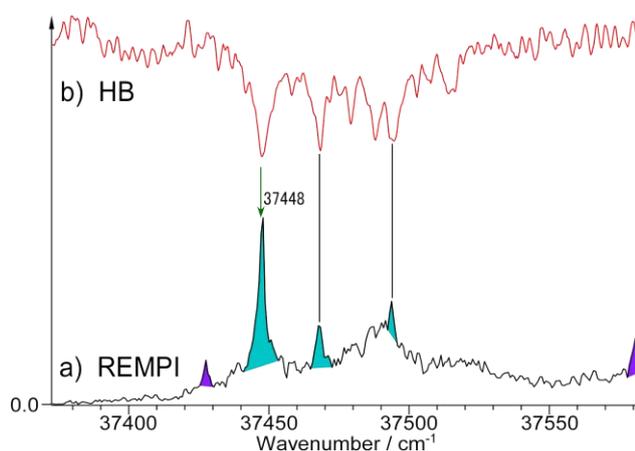


Fig.3 a)REMPI スペクトル b)HB スペクトル

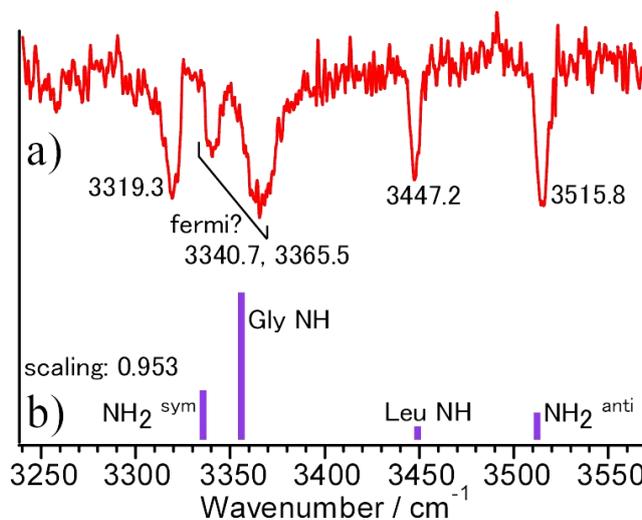


Fig.4 Z-Pro-Leu-Gly-NH₂ の a)IR dip スペクトル、及び b)B3LYP/6-31G(d,p) レベルで得られた理論 IR スペクトル

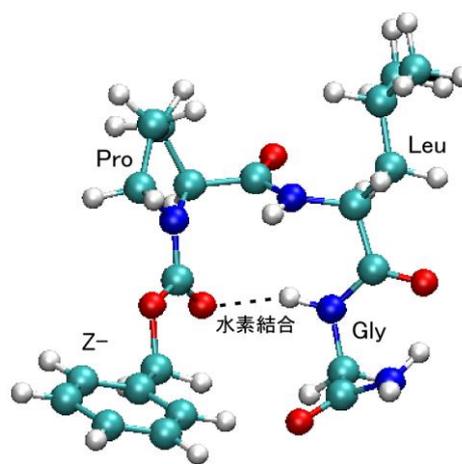


Fig.5 理論計算により得られた最安定構造

[1] I. Hunig, K. A. Seefeld and K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 369, 173.

[2] A. G. Abo-Riziq, J. E. Bushnell, B. Crews, M. P. Callahan, L. Grace and M. S. De Vries, *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, 105, 437.

[3] W. Chin, F. Piuizzi, I. Dimicoli and M. Mons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 1033.

3A08 超音速ジェットレーザー分光によるジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルの ゲスト分子認識機構の解明

(広島大院・理) 國分 聡、日下 良二、井口 佳哉、江幡 孝之

【序】クラウンエーテルはイオンや分子を選択的に包接することが知られている。当研究室ではクラウンエーテルのゲスト分子包接および認識のメカニズムや構造を解明する目的で超音速ジェット法とレーザー分光を用いて研究してきた。その結果 DB18C6 が種々のゲスト分子(H_2O , NH_3 , MeOH , C_2H_2)を包接する際に効率的に



包接するゲスト分子としない分子がある、すなわち分子認識を示すことを見出したので報告する。

【実験】DB18C6 粉末をポリイミド製のパルスノズルに導入し、約 110 度 に加熱することにより昇華させ、ゲスト分子および He キャリアガスとともに超音速ジェットとして真空チャンバー内に噴出した。この分子について LIF スペクトル、UV-UV hole burning スペクトル、IR-UV 二重共鳴スペクトルの観測を行った。

【結果と考察】(A) DB18C6 モノマーと DB18C6-(H_2O)₁ のコンフォメーション

図 1 に水を若干含んだ DB18C6 の LIF スペクトルを示す。これまでの研究より m1, m2 はモノマーのコンフォマーの、a は DB18C6-(H_2O)₁ の origin バンドである。図 2(a), (b), (e)にはバンド m1, m2, a をそれぞれモニターして得た CH 伸縮振動領域の IR-UV 二重共鳴スペクトルを示した。モノマーのコンフォマー m1 と m2 のスペクトルと比較して DB18C6-(H_2O)₁ のスペクトル(e)は alkyl CH の振動が全体的に低波数側にシフトしている。このことは、DB18C6-(H_2O)₁ のとモノマーのコンフォメーションが異なることを示唆している。

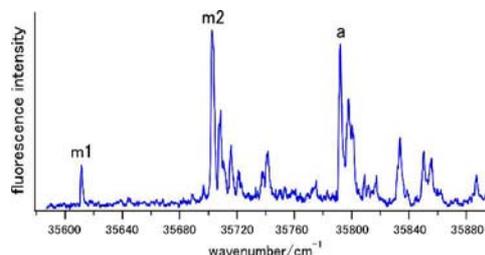


図 1. DB18C6 の LIF スペクトル

図 2 にこの結果と以前の研究内容を踏まえて計算を行ったモノマー(c), (d), (f)と(g)DB18C6-(H_2O)₁ の最適化構造と IR スペクトルを示す。(g)は H_2O がクラウン環の cavity 内に取り込まれる形で boat コンフォマーに包接されている。boat のコンフォマーを持つ(f),(g)の IR スペクトルは水の有無によらず実測のスペクトル(e)を再現しており、一方(c), (d)の boat ではないコンフォマーがモノマーのスペクトルを再現しているため、モノマー-m1, m2 に比べ DB18C6-(H_2O)₁ のコンフォメーションが異なるということが支持される。続いてゲスト分子として NH_3 , MeOH , C_2H_2 を用いてこのような特徴が現れるかどうか検証し、DB18C6 の分子認識能力を明らかにした。

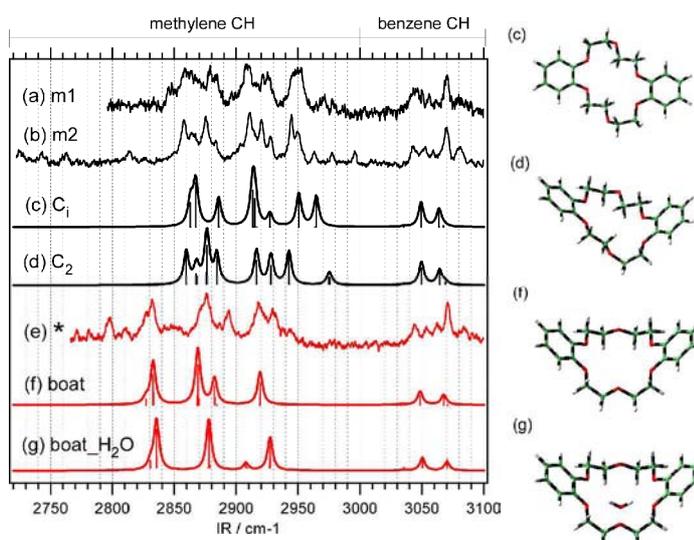


図 2. (a)モノマー-m1, (b)m2 および(c) DB18C6-(H_2O)₁, a の IR-UV 二重共鳴スペクトルと計算(B3LYP/6-31+G*)で得た構造とその IR スペクトル

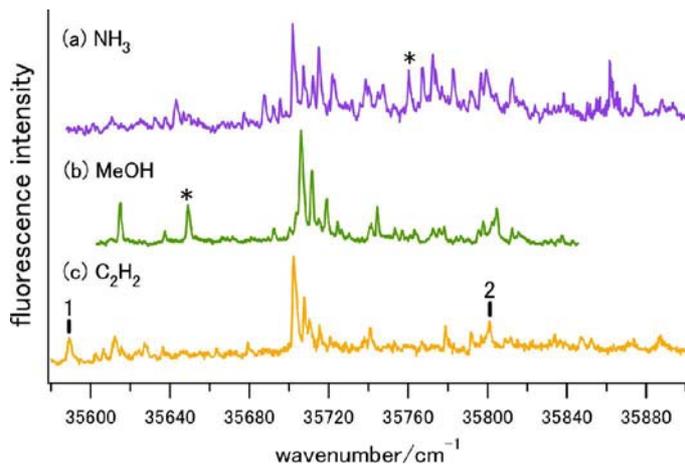


図 3 (a)NH₃, (b)MeOH, (c)C₂H₂を加えて観測した LIF スペクトル

(B)DB18C6- NH₃,-MeOH,-C₂H₂ のコンフォメーション

図 3 に(a)NH₃, (b)MeOH, (c)C₂H₂ を加えて観測した LIF スペクトルを示す。それぞれのスペクトルにはクラスターに由来する新たなバンドが多数現れているが、印をつけたバンドを示す分子種についてのみ言及する。図 4(a), (b)に比較のためモノマー m2 と DB18C6-(H₂O)₁ の

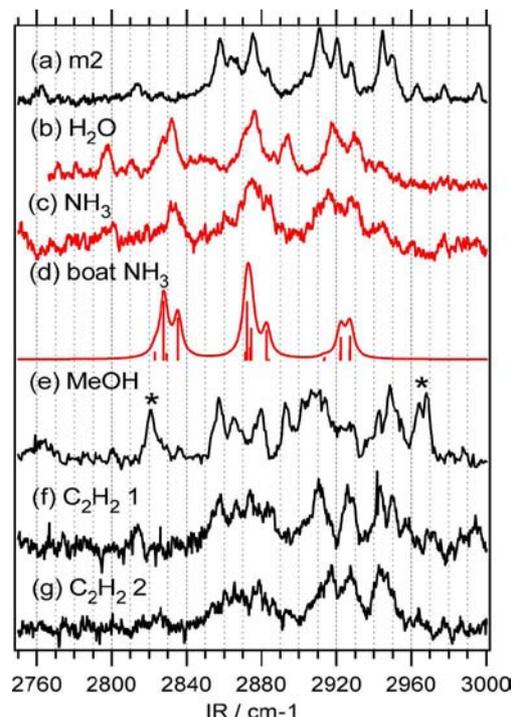


図 4 (a)モノマー m2 と DB18C6 (b)-H₂O, (c)-NH₃, (e)-MeOH, (f), (g) -C₂H₂ の実測の IR スペクトルと図 5 の構造から計算で得られた CH 伸縮振動領域の IR スペクトル

また(c)DB18C6-NH₃, (e)DB18C6-MeOH, (f),(g)DB18C6-C₂H₂ の methylene CH 伸縮振動領域の IR スペクトルを、また(d)に図 5 の構造から計算で得られた IR スペクトルを示した。DB18C6-NH₃ は H₂O と同じスペクトルパターンを示すが、MeOH と C₂H₂ はモノマーと同じスペクトルパターンを示していることが分かる。ただし、MeOH のスペクトルの 2820, 2970cm⁻¹ には methyl 基に由来する CH 伸縮振動が現れている(図中 * で示した)。したがって DB18C6-NH₃ は H₂O と同様に boat コンフォマーであるが、DB18C6-MeOH, -C₂H₂ は共にモノマー型のコンフォメーションを維持していることが分かる。また、DB18C6-NH₃ の計算のスペクトル(d)は実測のスペクトルをよく再現している。これらのことから、NH₃ は H₂O と同様にコンフォメーションを boat に変化させてクラスターを形成するが MeOH と C₂H₂ ではクラスター形成の際に構造変化が起こらない。すなわち、DB18C6 はゲスト分子を認識して自身のコンフォメーションを対応させていることが分かった。図 5(a)に DB18C6-NH₃ の NH 伸縮振動領域の IR

スペクトルを示す。3310 と 3400cm⁻¹ に NH₃ の対称伸縮振動と非対称伸縮振動がそれぞれ見られる。(b)は boat コンフォマーに NH₃ が包接されたときの最適化構造とその IR スペクトルである。この構造は DB18C6-(H₂O)₁ の構造と同じように、boat コンフォマーの cavity 内に包接されている構造である。この計算結果は実測のスペクトルをよく再現しており、NH₃ は H₂O と同様の構造を示し、boat コンフォマーに包接されることが分かった。

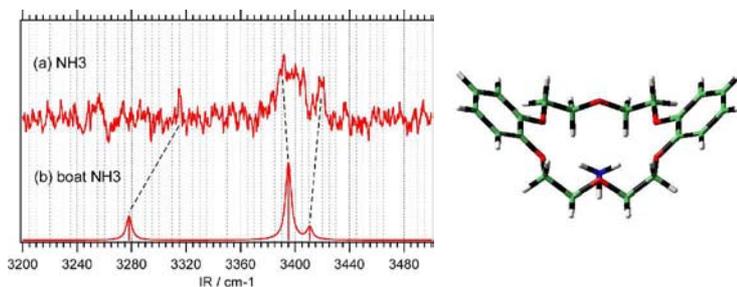


図 5 (a)DB18C6-NH₃ の実測の IR スペクトルと計算(B3LYP/6-31+G*)で得た構造とその NH 伸縮振動領域の IR スペクトル

硝酸ラジカル NO₃ における電子振動回転相互作用

(総研大^{*}, 岡山大自然^{**}, 広島市大情報[†]) 廣田榮治^{*}, 川口建太郎^{**}, 石渡孝[†]

【序】 標記ラジカルは大気中 NO_x の主要成分の一つで、太陽光により分解するため主として夜間に存在する。可視部に強い吸収をもつため、古くからその存在は知られていたが、分光学による分子科学的研究が行われたのは 1980 年代に入ってからである。Ishiwata ら [T. Ishiwata *et al.*, *J. Phys. Chem.* **87**, 1349 (1983)] は LIF(laser induced fluorescence) により可視部の吸収の振動構造を明らかにし、(0,0)バンドからの蛍光を分散して、電子基底状態の 4 個の基準振動のうち 3 個を $\nu_1 = 1060$, $\nu_3 = 1480$, $\nu_4 = 380$ cm⁻¹ と決定した。Kawaguchi, Ishiwata ら [T. Ishiwata *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 2196 (1985); K. Kawaguchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 951 (1990)] は、赤外半導体レーザー分光法により 1480 cm⁻¹ バンドを観測、回転解析を行い E-type バンドであること、バンドオリジンが 1492 cm⁻¹ であること、回転構造から基底状態の分子構造が平面正三角形であることを報告した。このバンドにはいくつかの「異常」が観測され、Hirota ら [E. Hirota *et al.*, *J. Chem. Phys.* **95**, 771 (1991)] は、 \tilde{B} 電子励起状態との相互作用によって定性的に説明した。最近 Stanton [J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **126**, 134309 (2007); *Mol. Phys.* **107**, 1059 (2009)] は、Köppel ら [H. Köppel *et al.*, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 59 (1984)] のポテンシャル曲面に基づいて、電子基底状態の振動数を計算し、縮重 N-O 伸縮振動は、Ishiwata らの値より約 500 cm⁻¹ 低く、1000 cm⁻¹ 付近にあると推定した。この提案は Jacox ら [M. E. Jacox and W. H. Thompson, *J. Chem. Phys.* **129**, 204306 (2008); H. Beckers *et al.*, *ChemPhysChem* **10**, 706 (2009)] の Ne マトリックスでの振動スペクトル解析により支持されている。本研究は、気相高分解能分光法によってえられた分子定数を詳細に解析し、 \tilde{B} 電子励起状態との相互作用の基礎の上に、電子基底状態の帰属を明確にすることを目的とした。

【方法】 Ishiwata らによる従来からの帰属を assign I とし、Stanton らの提案を assign II と呼ぶ。Stanton によれば、振電基底状態から、1000 cm⁻¹ 付近にあると推定される ν_3 状態への遷移モーメントは非常に小さい。実際本研究班はこのバンドの検出を試みたが成功しなかった。現在のところ 1000 cm⁻¹ 付近の “ ν_3 状態” を直接明確に観測した結果はない。赤外領域には 10 数個のバンドが観測されているが、振動帰属を明確にするには 1492 cm⁻¹ バンドを詳細に検討するのが有効と思われる。実際このバンドを assign II に従って $\nu_3+\nu_4$ に帰属した解析を行っており、また $\nu_3+\nu_4-\nu_4$ の観測も試みている。これらの研究と平行して、振動回転理論により assign I を仮定して分子定数の解析を行い、えられた調和・非調和ポテンシャル定数から振動帰属を検討した。

【結果】 調和力場は、 F_{34} を除けば、観測振動数から直ちに求めることができる。幸いなことに、 F_{34} は、関連分子 SO₃ のデータなどから見て、以下に取り上げる分子定数には大きな寄与をしない。 F_{34} の代わりにコリオリ結合定数 (平面 XY₃ 型分子では独

立な定数は 1 個) を用いることが考えられるが、観測された値は、振電相互作用の影響により、通常の調和力場では説明できない。表 1 に SO_3 と対比した力場定数を示す。

表 1. NO_3 と SO_3 の調和力場

	$^{14}\text{NO}_3$		$\text{SO}_3^{\text{a)}$	
$\nu_1(\text{cm}^{-1}) F_{11}(\text{md}/\text{\AA})$	1053(from LIF)	10.449	1068	10.748
$\nu_2(\text{cm}^{-1}) F_{22}(\text{md}\text{\AA})$	762.327	0.8450	497.55	0.824
$\nu_3(\text{cm}^{-1}) F_{33}(\text{md}/\text{\AA})$	1492.3936	7.392* 7.956**	1389.86	10.537
$\nu_4(\text{cm}^{-1}) F_{44}(\text{md}\text{\AA})$	365.6 (in Ne)	0.4139* 0.3959**	530.18	1.233
$F_{34}(\text{md})$		0.0* -0.3**		-0.460

^{a)} A. J. Horney *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 253 (1973).

F_{11} と F_{22} は 2 個の分子でよく似た値をとるが、 NO_3 の F_{33} , F_{44} 、就中後者は異常に小さい。これは主に振電相互作用によるものと思われる。表 1 の調和力場は、振電基底状態の遠心力歪定数の観測値をよく説明する。非調和ポテンシャル定数の推定は困難である。しかし N-O 伸縮振動に関しては NO [C. Amiot, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 150 (1982)], NO_2 [Y. Morino and M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 442 (1986); *Can. J. Phys.* **62**, 1315 (1984)] のデータを“外挿”することができる。こうして推定した third-order anharmonic constants: F_{111} , F_{333} (内部座標に関する定数) を表 2 に示す。変角振動に係した他のポテンシャル定数は、関連分子の値から推定したもので、信頼度は低い。

表 2 . 推定した NO_3 の third-order anharmonic potential constants

$$\begin{aligned}
 F_{111} = F_{13a3a} = F_{13b3b} &= -45.0 \text{ md}/\text{\AA}^2, & F_{122} &= -5.0 \text{ md}, \\
 F_{14a4a} = F_{14b4b} &= -0.4 \text{ md}, & F_{3a3a3a} = -F_{3a3b3b} &= -28.3 \text{ md}/\text{\AA}^2, \\
 F_{4a4a4a} = -F_{4a4b4b} &= -0.4 (-0.8) \text{ md}\text{\AA}
 \end{aligned}$$

回転定数の振動による変化 (α constant) 例え α_3^B , α_3^C の実測値と上記の非調和定数 [cubic potential constant (無次元の基準座標に関する定数) $k_{133} = -329.9 \text{ cm}^{-1}$ 使用] から計算した値は良く一致している。さらに重要な定数は ℓ -type doubling constants: q_3 , q_4 である。これらの定数は cubic constants: k_{333} , k_{334} ; k_{444} , k_{344} の関数である。 q_3 は、予想通り表 2 の定数でよく説明できるが、 q_4 の計算値は実測値の約 $1/3$ であった。しかし、表 2 に括弧内に示したように、 F_{444} を 2 倍すると実測値を再現した。

【結論と課題】 (1) Assign I は α , q constants に関する限りきわめて妥当な結果を与える。(2) 1 次のコリオリ結合定数と電子基底状態の小さなスピン・軌道定数の間には相関が見られる。振電相互作用は、例え ν_3 について、 $h_{3-1}(q_{3+\ell_-} + q_{3-\ell_+})$ のように表される。一方スピン・軌道相互作用の“垂直成分”は $(a_{\perp}/2)(S_{+\ell_-} + S_{-\ell_+})$ と書くことができるので、縮重振動の角運動量とスピンの角運動量が“加算”されて観測される。一方 Jahn-Teller 効果は ℓ の二乗を含むので、電子基底状態への寄与は高次のものとなると思われる。(3) Assign II についても分子定数の解析が不可欠である。それには用いられた定数(例え p_{34})の意味を明確にしなければならない。(4) Assign II, ν_3 状態の高分解能観測を行うことが不可欠である。 \tilde{B} , $v=0$ からの蛍光を分光するのが一つの有力な方法である。

3A10 Studying Infrared Absorption of Reaction Intermediates Using Step-scan FTIR and *p*-H₂ Matrix Isolation Techniques

(Department of Applied Chemistry, National Chiao Tung University)
Yuan-Pern Lee

Among several techniques employed in our laboratory for studying transient species in chemical reactions two will be discussed. We developed the time-resolved Fourier-transform infrared (TR-FTIR) absorption spectroscopy to investigate IR absorption of gaseous transient species. A flow reactor with a multipassing UV photolysis beam and a multipassing IR probe beam is coupled to a step-scan FTIR spectrometer with both dc- and ac-detection to record temporal profiles of the infrared absorption of reaction intermediates. IR absorption spectra of several reactive species such as CH₃OO [1], CH₃SO₂ [2], ClCOOH [3], and CH₃C(O)OO [4] were recorded. Spectral assignments were made based on reaction mechanisms and comparison of observed vibrational wavenumbers and rotational contours with those predicted quantum-chemically. The identifications of two conformers of CH₃C(O)OO and the determination of the relative energy of these conformers will be discussed. In the reaction of CH₃CO + O₂, absorption bands with origins at 1851 ± 1, 1372 ± 2, 1169 ± 6 and 1102 ± 3 cm⁻¹ are attributed to *t*-CH₃C(O)OO, and those at 1862 ± 3, 1142 ± 4 and 1078 ± 6 cm⁻¹ are assigned to *c*-CH₃C(O)OO. A weak band near 1960 cm⁻¹ is assigned to α-lactone, *cyc*-CH₂C(=O)O, a coproduct of OH. The observed relative intensities indicate that *t*-CH₃C(O)OO is more stable than *c*-CH₃C(O)OO by 3.0 ± 0.6 kJ mol⁻¹. Based on these observations, the branching ratio for the OH + α-lactone channel of the CH₃CO + O₂ reaction is estimated to be 0.04 ± 0.01. A simple kinetic model is employed to account for the decay of CH₃C(O)OO. Preliminary results on CH₃OSO and CH₃SO will also be presented.

Para-hydrogen (*p*-H₂) has recently emerged as a new matrix host. Because of the 'softness' associated with the extensive delocalization of the H₂ moieties, new characteristics of molecules isolated in this quantum solid are explored. We demonstrated that the internal rotation of methanol persists in solid *p*-H₂ by observation of splittings of the *E/A* torsional doublets in internal-rotation-coupled vibrational modes [5]. We also provided direct spectral evidence that CH₃F isolated in *p*-H₂ rotates about only its symmetry axis, and not about the other two axes by observation of two weak absorption lines from the *E* (*K* = 1) level and one intense feature from the *A* (*K* = 0) level for degenerate modes ν₄–ν₆ of CH₃F [6]. We demonstrated another feature of solid *p*-H₂, the absence of cage effect, by reaction of Cl, produced from *in situ* photodissociation of Cl₂, with CS₂. Absorption lines of ClSCS, not ClCS₂ or Cl₂CS₂, were observed at 1479.5 and 1480.8 cm⁻¹ [7]. This feature opens up a new method to prepare free radicals by barrierless reactions of atom and molecules. In the reaction

of Cl with propene, lines at 1382.2, 1214.7, 1149.6, 1132.7, 1007.6, and 649.9 cm^{-1} are assigned to 2-chloropropyl radicals (Fig. 1). Only 2-chloropropyl radicals, not 1-chloropropyl radicals, were observed in this reaction, in sharp contrast to what is generally accepted in the gas-phase and solution chemistry. This demonstrates a preferential attack in the addition reaction of Cl with propene in solid $p\text{-H}_2$ (Fig. 2). Possible reason for this selectivity will be discussed. We can also produce free radicals via in situ photolysis which is difficult in noble-gas matrices. Production of CH_3S from photolysis of CH_3SSCH_3 , CH_3SCH_3 , and CH_3SH and the first identification of the IR spectrum of CH_3S will also be discussed.

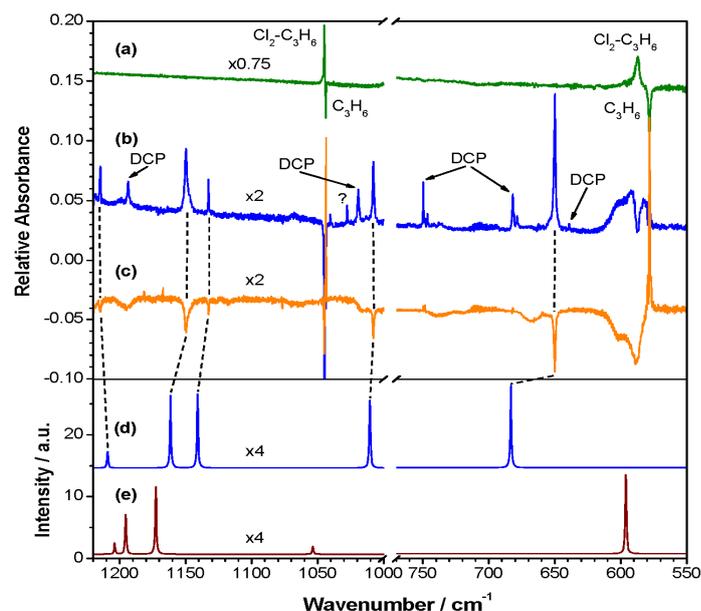


Fig. 1. Experimental difference spectra (a–c) and simulated harmonic IR spectra for the 2-chloropropyl (d) and 1-chloropropyl (e) radicals in the regions 550–770 and 1000–1220 cm^{-1} . (a) Recorded at 3.2 K upon annealing of a $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2$ (1:1.3:2000) matrix to 4.3 K for 1 hour after deposition for 5 hours. (b) Recorded at 3.2 K upon irradiation of a $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Cl}_2/p\text{-H}_2$ (1:1:2000) matrix at 365 nm for 5 hours after deposition for 10 hours. Annealing was not done prior to 365 nm photolysis. (c) Recorded at 3.2 K upon irradiation of the matrix described in (b) at 254 nm for 4 h. Annealing to 4.5 K for 50 minutes was done prior to 254 nm photolysis. (d) and (e) Simulated spectra based on the unscaled harmonic frequencies of 2-chloropropyl and 1-chloropropyl radicals, respectively, computed at the B3LYP/aug-cc-pVDZ level of theory, with a simulated half-width of 0.5 cm^{-1} and a resolution of 0.25 cm^{-1} .

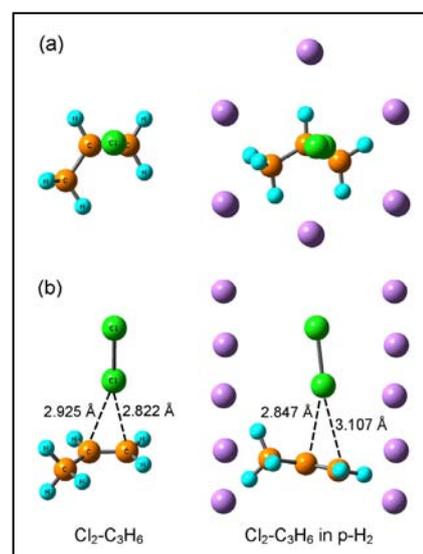


Fig. 2. Minimum energy structures of the $\text{Cl}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ complex in the gas phase (left panels) and within a model hexagonal close-packed lattice of $p\text{-H}_2$ (right panels) calculated with B3LYP/aug-cc-pVDZ. Panel (a) is a view looking down the Cl–Cl bond axis and panel (b) is a side view $\sim 90^\circ$ from that displayed in (a). In the $p\text{-H}_2$ model structure, the $p\text{-H}_2$ molecules are being represented by single pink spheres and some *para*-hydrogen molecules have been removed to reveal the structure of $\text{Cl}_2\text{-C}_3\text{H}_6$.

References

- [1]. D.-R. Huang, L.-K. Chu, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 234318.
- [2]. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 244301.
- [3]. L.-K. Chu and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 174304.
- [4]. S.-Y. Chen and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 114303.
- [5]. Y.-P. Lee, Y.-J. Wu, R. M. Lees, L.-H. Xu, J. T. Hougen, *Science*, **2006**, 311, 365.
- [6]. Y.-P. Lee, Y.-J. Wu, and J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.*, **2008**, 129, 104502.
- [7]. C.-W. Huang, Y.-C. Lee, and Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 164303.