

## 2A11 レーザー脱離・超音速ジェット法によるアドレナリン受容体タンパクの結合サイト部分ペプチドの電子・赤外スペクトル

(東工大・資源研) ○山田浩平, 石内俊一, Chakraborty Shamik, 藤井正明

**【序】** 神経伝達での分子認識過程は薬学や生理学の分野だけでなく、分子科学的にも興味深いテーマである。神経伝達において、神経伝達物質とその受容体は結合する相手を互いに精密に認識し、特異的に結合する。このことから神経伝達物質とその受容体は「鍵と鍵穴」の関係に

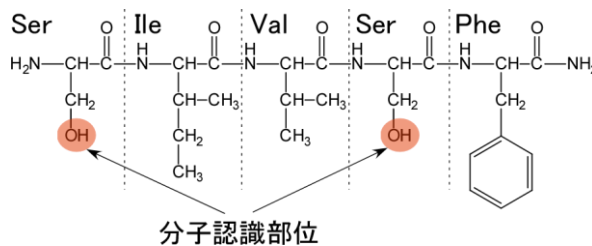


Fig.1 SIVSF の構造式

例えられる。そのメカニズムを理解するために鍵や鍵穴の構造を詳細に調べることが不可欠である。当研究室では、極低温孤立気相状態において配座異性体（コンフォーマー）を分離・区別し、コンフォーマーの数とその構造を研究している。今までにアドレナリン等に代表されるカテコールアミン神経伝達物質（鍵側）の構造研究を行っているが、鍵穴となる受容体については未研究である。その理由は、受容体は G タンパク共役受容体と呼ばれる膜タンパクの一種で、分子量数万の巨大分子であり、これそのものに気相分光の手法を適用するのは非現実的だからである。しかし、リガンドとの結合サイトは極めて限られたアミノ酸残基であることが生化学的手法により示唆されている。そこで、リガンドとの結合に関与する部分配列だけを取り出して、これに気相分光の手法を適用することを着想した。本研究では、ヒトアドレナリン受容体タンパクの部分配列である 5 残基ペプチド Ser-Ile-Val-Ser-Phe (SIVSF) を取り上げた (Fig.1)。この部分配列はアドレナリンのカテコール OH 基との結合部位 (分子認識部位) として考えられており、2 つの Ser の OH 基がカテコール OH 基と水素結合を形成すると考えられている[1]。このペプチドに対しレーザー脱離・超音速ジェット法を適用し、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、ホールバーニング (HB) スペクトル、IR dip を測定した。

**【実験】** SIVSF 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。カーボンブラックを混合した SIVSF をグラフィイトディスク側面に塗布し、そこに Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザー(1064 nm)を照射し、脱離・気化させた。これをパルス噴射した Ar ガス(よども圧:80 bar)で押し流し、超音速ジェット流を得た。ジェット中の SIVSF に紫外レーザーを照射し、REMPI 分光法により電子スペクトルを測定した。この方法では共存するコンフォー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.2)。第 1 の紫外レーザー( $\nu_p$ )を特定のコンフォーマーの電子遷移に固定してこのコンフォーマーのみを選択的に共鳴多光子イオン化する。イオン量は基底状態の分子数を反映しており、このイオン量をモニターしながら第 2 の紫外レーザー( $\nu_b$ )を  $\nu_p$  よりも時間的に前に照射し波長掃引する。 $\nu_b$  の波長が電子遷移エネルギーに一致すると、電子励起によって基底状態の分子数が減少してモニターしているイオン量が減少する。従って  $\nu_p$  によって生じるイオンを  $\nu_b$  の波数に対しプロットすると、 $\nu_p$  で選択した特定のコンフォーマーの電子遷移をイオン量の減少として抽出できる。次にこの特定したコンフォーマーに対して IR dip 分光法を適用し赤外スペクトルを測定した。

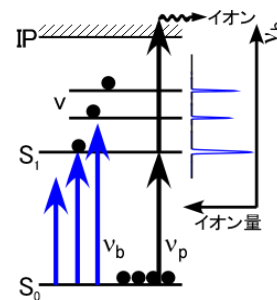


Fig.2 HB 分光法

原理は HB 分光法と同様であるが、焼き付け光の  $\nu_b$  を紫外レーザーから赤外レーザーに変更して赤外吸収をイオン量の減少として観測した。

【結果・考察】 SIVSF の  $S_1$ - $S_0$  REMPI スペクトルを Fig.3a に示す。37648  $\text{cm}^{-1}$  に強いバンドが観測された。このバンドの低波数側では約 150  $\text{cm}^{-1}$  に渡ってバンドが確認されないため、これをバンドオリジンと帰属した。ここから高波数側の 50  $\text{cm}^{-1}$  の範囲に 4 本のバンドが観測された。複数のコンフォマーが共存するか否か検証するために  $\nu_p$  を 37648  $\text{cm}^{-1}$  に固定して HB スペクトルを測定した(Fig.3b)。REMPI スペクトルで観測された 4 本のバンド全てがこの HB スペクトルに観測されるため、これらのバンドは同一のコンフォマーに由来していることが分かった。即ち REMPI スペクトルには単一のコンフォマーのみが観測されることが分かった。

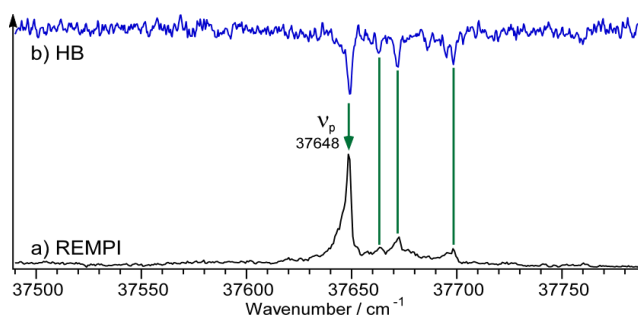


Fig.3 SIVSF の a)REMPI、b)HB スペクトル

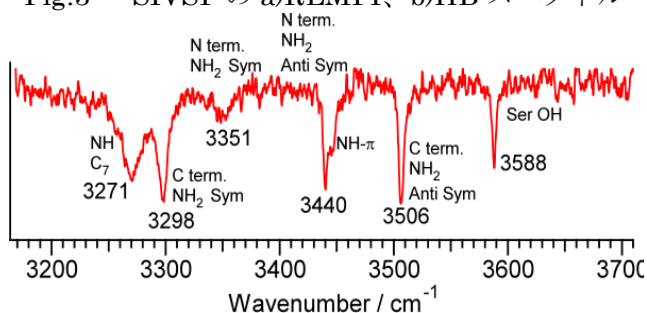


Fig.4 SIVSF の IR Dip スペクトル

このコンフォマーの IR dip スペクトルを Fig.4 に示す。NH,OH 伸縮振動領域にブロードなものを含め 6 本のバンドが観測された。最も高波数側に観測された 3588  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、メタノールの水素結合していない自由な OH 伸縮振動が 3681  $\text{cm}^{-1}$ [2]、及びペプチド C 末端(amide)の自由な  $\text{NH}_2$  逆対称伸縮振動が約 3550  $\text{cm}^{-1}$  に観測される[3]ことから、Ser 残基の OH 伸縮振動であると帰属した。次に 3506  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、3550  $\text{cm}^{-1}$  より低波数であること、及びペプチド鎖中(amide)の自由な NH 伸縮振動 (約 3490  $\text{cm}^{-1}$ [3]) より高波数であることから、強く水素結合した C 末端の  $\text{NH}_2$  逆対称伸縮振動と帰属した。また、逆対称伸縮振動のレッドシフトの度合いから C 末端の  $\text{NH}_2$  対称伸縮振動は 3298  $\text{cm}^{-1}$  のバンドであると推定した。3351  $\text{cm}^{-1}$  付近の弱いバンドは、 $\beta$ ターン構造の水素結合した NH 伸縮振動[3]と、ペプチド N 末端(amine)の  $\text{NH}_2$  対称伸縮振動[4]の可能性はあるが、強度が小さい点を考慮して、後者と暫定的に帰属した。これに基づいて 3440  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを N 末端の  $\text{NH}_2$  逆対称伸縮振動と推定した。3271  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、 $\gamma$ ターン構造の水素結合した NH 伸縮振動[3]であると推定した。3440  $\text{cm}^{-1}$  のバンドの高波数側に観測される肩は  $\text{NH}\cdot\pi$ 水素結合の NH 伸縮振動であると推定した。

以上の帰属を確認するために、分子動力学シミュレーション及び量子化学計算により最適化構造の探査と理論赤外スペクトルの計算を現在行っている。講演では実験結果と理論計算の比較により、SIVSF の構造を議論する予定である。

【参考文献】 [1] A.D. Strosberg, *Protein Science*, **2**, 1198 (1993). [2] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structures III*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1996. [3] W. Chin, F. Piuze, I. Dimicoli and M. Mons, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1033 (2006). [4] A. Abo-Riziq, L. Grace, B. Crews, M. P. Callahan, T. van Mourik, and M. S. de Vries, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 6077 (2011).

## 2A12

### レーザー脱離・超音速ジェット法によるノルアドレナリンの電子・赤外スペクトル—コンフォマーの再帰属

(東工大 資源研) ○曾根 浩計、石川 純、増富 千種、山田 浩平、Shamik Chakraborty、石内 俊一、藤井 正明

<背景>ノルアドレナリンは代表的なカテコールアミン神経伝達物質である(図1)。生体内で神経伝達物質は受容体タンパクと選択的に結合することから、この分子認識過程は鍵と鍵穴の関係に例えられる。このような分子認識機構を解明するためには、分子の幾何構造に対する理解が重要となる。幾何構造を詳細に調べるためには、気相分子分光が有力な方法である。ノルアドレナ

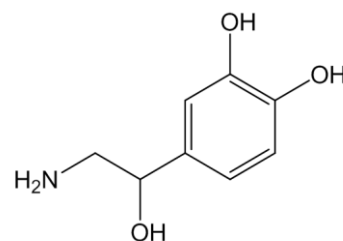


図1 ノルアドレナリン

リンの気相中における安定コンフォマーの数およびその構造は既に Snoek らによって研究されており、フレキシブルな分子であるにも関わらず、単一のコンフォマーしか観測されることが報告されている[1]。しかし、報告されているスペクトルの S/N は低く、また、共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトルに水和クラスターの解離に由来するバンドが含まれているなど、この結果の信憑性には疑問が残る。そこで、独自に改良したレーザー脱離超音速ジェット分光法をノルアドレナリンに適用し、電子スペクトル及び赤外スペクトルを再測定することで、安定コンフォマーの数と構造について再検討した。

<実験>グラファイトディスクの側面にノルアドレナリンとカーボンブラックの混合物を塗布し、1064 nmのレーザーを照射することで気化させた。グラファイトディスクを回転させることにより常に新鮮なサンプルを供給できる様にした。気化した試料を、よどみ圧40 barでジェット噴射したArと衝突させることで、ジェット冷却させた。ジェット冷却されたノルアドレナリンに対してREMPI法により電子スペクトルを測定した。この電子スペクトルをコンフォマーごと区

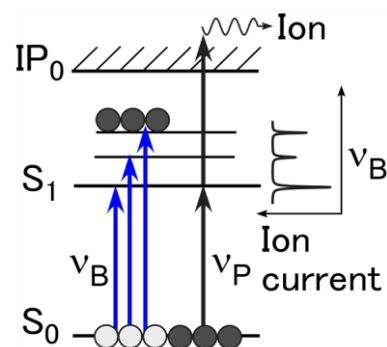


図2 HB分光法の原理

別するためにUV-UVホールバーニング (HB) 法を用いた(図2)。あるコンフォマーの励起波長に第1の紫外レーザー ( $v_P$ ) を固定して単一コンフォマーのイオン量をモニターする。 $v_P$ よりも前に第2の紫外レーザー ( $v_B$ ) を照射する。 $v_B$ が $v_P$ でモニターしているコンフォマーの電子遷移に一致したときのみ電子励起によりその基底状態の分子数が減少し、モニターしているイオン量も減少する。従って、 $v_P$ で生成するイオン量をモニターしながら $v_B$ を波長掃引することで、特定のコンフォマーの電子スペクトルをイオン量の減少として測定することができる。赤外スペクトルはIR dip法により測定した。IR dip法の基本原理はHB法と同様であるが、 $v_B$ を波長可変赤外レーザーに置き換えることにより、特定のコンフォマーの赤外スペクトルをイオン量の減少として測定できる。測定した赤外スペクトルを量子化学計算による構造最適化および振動計算と比較することで各コンフォマーの構造を決定した。

<結果・考察>図3に本研究で得られたノルアドレナリンのREMPI, HBスペクトルを示す。

REMPIスペクトル中のバンドA~Cに $v_p$ を固定し、HBスペクトルを測定したところ、異なる3本のHBスペクトルが得られた。REMPIスペクトルに観測された全てのバンドは3本のHBスペクトル中に全て観測されることから、REMPIスペクトル中には3種の化学種の電子遷移が観測されていると結論できる。バンドCに付随する電子遷移は既にSnoekらによって報告されているが[1]、バンドBに付随する電子遷移の観測はこれが初めてである。バンドAはノルアドレナリン・水(1:1)クラスターの振電遷移と帰属されている[1]。

次に、バンドA~Cをモニターして $3400\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ の領域でIR dipスペクトルを測定した(図4)。各スペクトルとも3つのバンドが観測された。バンドAがノルアドレナリン・水(1:1)クラスターに由来するならば、IR dipスペクトルAには $3700\text{ cm}^{-1}$ より高波数側に水分子のfree OH伸縮振動が観測されるはずであるが[2]、そのようなバンドは観測されなかった。従って、バンドA

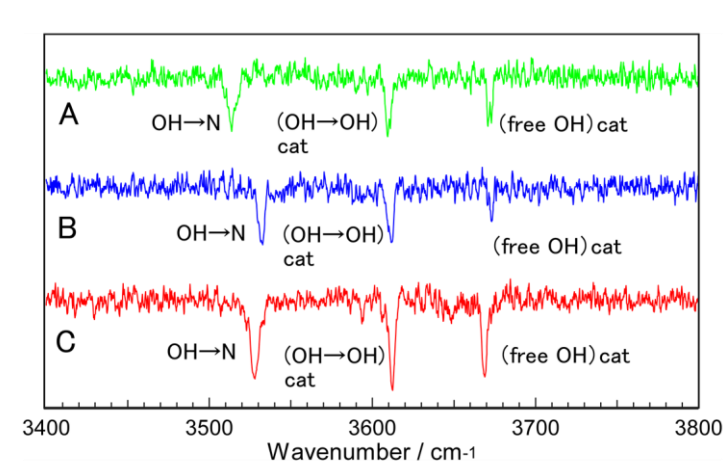


図4 ノルアドレナリンのIR dip スペクトル

はノルアドレナリンのコンフォーマーであると結論した。 $3670\text{ cm}^{-1}$  付近及び $3610\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドはそれぞれカテコールのfree OH伸縮振動とH-bonding OH伸縮振動とよく一致するため[3]、カテコールOH伸縮振動と帰属した。また、最も低波数側に観測されたバンドについては、カテコールOH基をもたない2-amino-1-phenylethanolのN原子と分子内水素結合したOH伸縮振動によく一致する[4]。したがって、このバンドはアミン側鎖のOH基がN原子と水素結合したOH→N伸縮

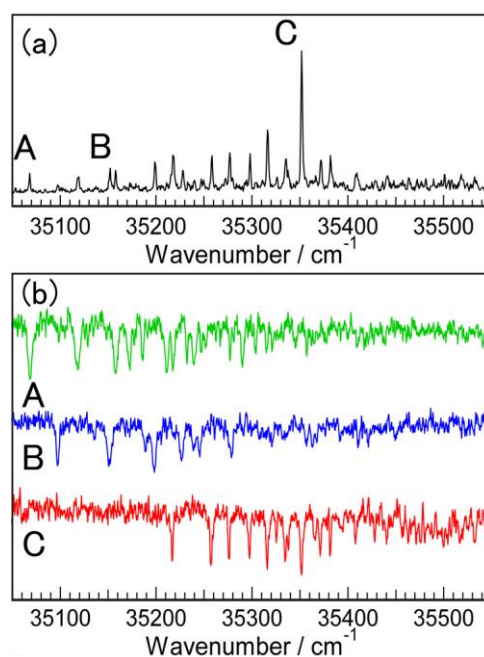


図3 ノルアドレナリンの(a)REMPI,(b) HB スペクトル;バンドA, CはSnoekらの $W_{ii}$ ,  $a_{vi}$ に対応する[1]

振動であると帰属した。以上から、ジェット中のノルアドレナリンはアミン側鎖にOH→N水素結合を有する3種のコンフォーマーをもつことが判明した。過去の報告よりコンフォーマーの数は増えたものの、構造から予想されるコンフォーマー数よりは十分に少ない。講演では、この原因について各コンフォーマーの構造に基づいて議論する予定である。

<参考文献>[1] L. C. Snoek et al.,

*Mol. Phys.*, **101**, 1239 (2003)., [2] L. C. Snoek et al., *P. C. C. P.*, **5**, 4519 (2003)., [3] M. Gerhards et al., *P. C. C. P.*, **2**, 5528 (2000)., [4] R. J. Graham et al., *J. P. C. A*, **103**, 9706, (1999).

## 2A13 ベンゾイミダゾール-メタノールクラスターの構造と

### 水素結合様式の違いによるメチル基への影響

(福岡大院理) ○藤 浩子、江口正樹、橋村高明、山田勇治、仁部芳則

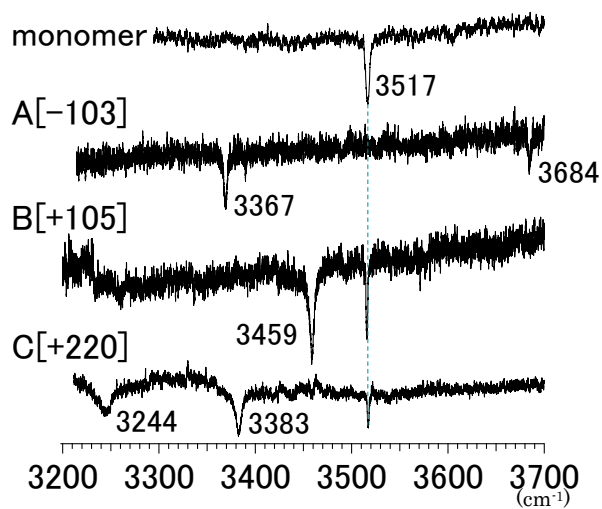
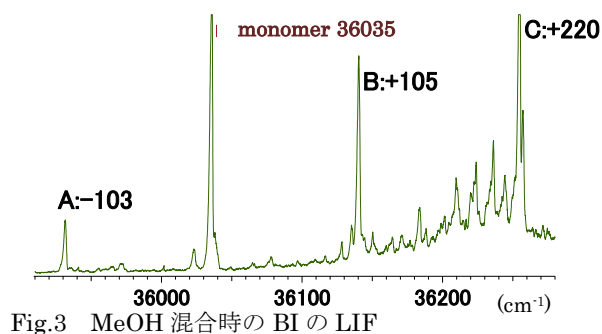
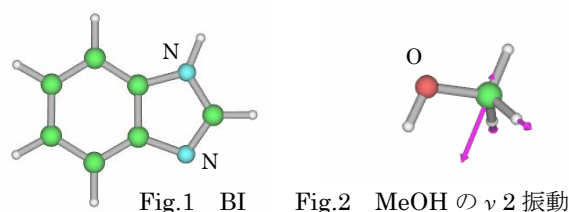
【序論】ベンゾイミダゾール (BI) は水などの分子と容易に水素結合を形成し、その分子構造からアデニンやグアニン等の核酸塩基のモデル分子の一つと考えられる。また、BIは環中にNH基と非共有電子対をもつN原子があるため、proton donor及びproton acceptorとして働く。当研究室では、BIの水クラスターについて研究をしており[1]、今回、メタノール(MeOH)クラスターの構造について帰属を行った。加えて、以前の研究から、MeOHがproton donorとして水素結合を形成した場合、水素結合に直接関与しないMeOHの $\nu_2$ 振動(OH基に対して*anti*の位置にあるメチル基のCH伸縮振動;Fig. 2)が、MeOH monomerよりレッドシフトしていることが分かっている[2]。この結果を受け、BI-MeOHクラスターにおいて、MeOHが

proton donor、またはproton acceptorとして働く際のシフトの違いに着目した。

【実験】クラスターの形成には超音速自由噴流法を用いた。電子スペクトルの測定には、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用い、赤外スペクトルには赤外-紫外二重共鳴(IR-dip)法を用いた。また、量子化学計算(B3LYP/6-311++G\*\*)を実行し、帰属を行う際の参考とした。

【結果と考察】MeOHを混入したBIのLIFスペクトルをFig. 3に示す。36035  $\text{cm}^{-1}$ はBI monomerの $S_1 \leftarrow S_0$ の0-0バンドであり、MeOHの導入によって強い強度を示したband A、B、Cに対してIRスペクトルの測定を行った。

Fig. 4にOH伸縮振動領域のスペクトルを示す。AとBはそれぞれ二本のDipが観測されることから、BI-(MeOH)<sub>1</sub>であることが分かる。NH伸縮振動の位置から、AはBIがproton donor (Fig. 5 [a])、BはBIがproton acceptor (Fig. 5 [b])として働く構造であると帰属した。同様に、Cは三本のDipが観測されることから、BI-(MeOH)<sub>2</sub>であることが分かる。理論計算と比較した結果、N原子とイミダゾール基のCH基を結ぶ環状構造(Fig. 5 [c])であると帰属した。



次に、MeOHがproton donor、またはproton acceptorとして働く際の $\nu_2$ 振動のシフトの違いを見るために、band AとBのCH伸縮振動領域のスペクトルを比較した(Fig. 6)。3050  $\text{cm}^{-1}$ 以上に現れているピークはBI骨格のCH伸縮振動に由来するピーク、それ以下は、MeOH由来のピークである。MeOHの $\nu_2$ 振動が、band Aの3005  $\text{cm}^{-1}$ 、band Bの2977  $\text{cm}^{-1}$ にそれぞれ現れている。これらのことから、MeOHがproton acceptorとして働く時は、monomerの値(2999  $\text{cm}^{-1}$ )よりブルーシフトし、一方、proton donorとして働く時はレッドシフトすることが分かった。このシフトに関して分子軌道の観点から考察を行う。

Fig. 6はMeOHの水素結合形成におけるOH反結合性軌道( $\sigma^*_{\text{OH}}$ )と非結合性軌道( $n_\pi$ ,  $n_\sigma$ )のエネルギー変化を示した図である。挿入図は水素結合に寄与する $n_\sigma$ の軌道を示したものであり、*anti*の位置のCHの結合性軌道( $\sigma_{\text{CHa}}$ )を含んでいる事が分かる。monomerにおいて、 $\sigma^*_{\text{OH}}$ と $n_\sigma$ の超共役による反発により、 $\sigma_{\text{CHa}}$ を含むこの軌道 $\{n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})\}$ は低下している。次に、MeOHがproton acceptorの場合は、 $n_\sigma$ が水素結合の相手の反結合性軌道と反発するため、更に $n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})$ が下がり(安定化し)、結果として*anti*の位置のCH結合が強くなり、 $\nu_2$ がブルーシフトを示す。一方、MeOHがproton donorの時は、超共役の相手であった $\sigma^*_{\text{OH}}$ のエネルギーが上がり、反発が弱まるため、 $n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})$ の軌道エネルギーは上がり、結果として $\sigma_{\text{CHa}}$ の結合が弱くなりレッドシフトを示す。

更に、水素結合と $\nu_2$ 振動のシフトとの相関を調べる為、横軸にMeOHの $\nu_2$ 振動のシフト、縦軸にMeOHのOH伸縮振動のシフトをとり、他のクラスターについてもプロットした(Fig. 8)。この図から、明らかに水素結合強度と $\nu_2$ 振動のシフトには相関があり、上記の分子軌道を用いた考察で説明できることが分かった。

#### 【参考文献】

[1] 橋村高明、修士論文、2010

[2] Y. Nibu, R. Marui, and H. Shimada. J. Phys. Chem. A 2006, 100, 2359-12302.

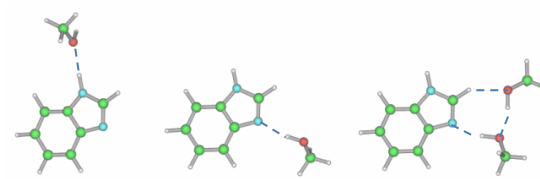


Fig.5 量子化学計算から得た構造

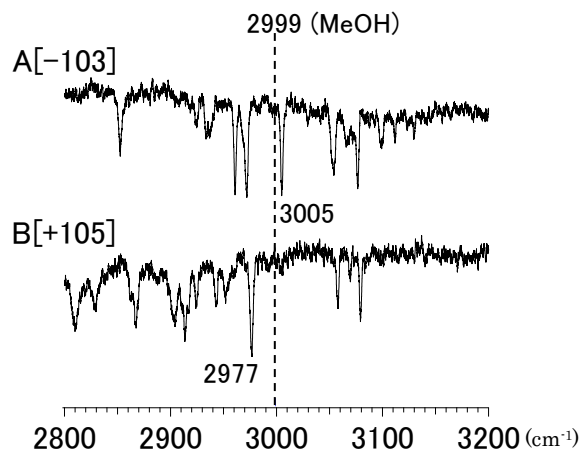


Fig.6 IR スペクトル (CH 伸縮振動領域)

…は MeOH monomer の振動数位置

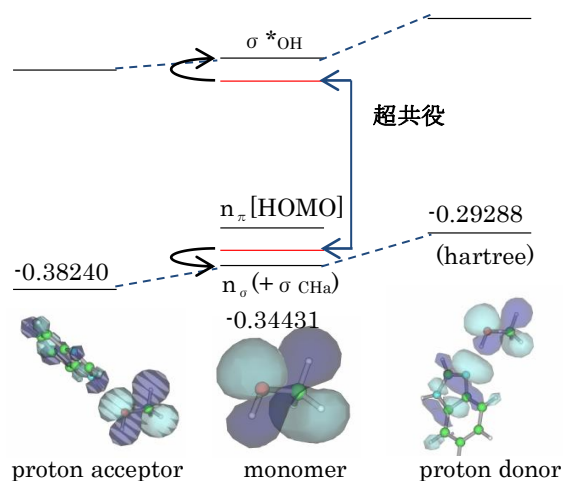


Fig.7 MeOH の軌道の変化 (挿入図:  $n_\sigma$  軌道)

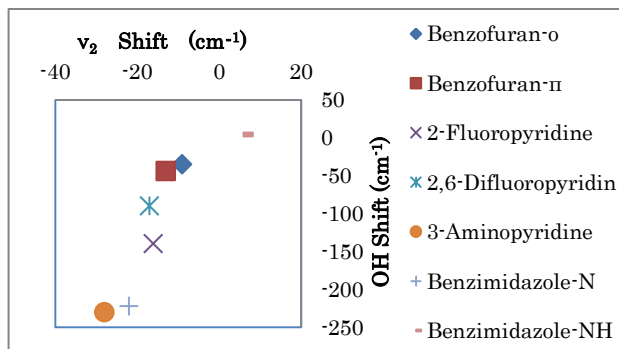


Fig.8 水素結合による MeOH の OH 伸縮振動のシフトと $\nu_2$ 振動の相関図

## 2A14

ピロール類分子の自己集合体及び二成分クラスターにおける NH- $\pi$  型水素結合  
(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、本間健二

【緒言】近年、芳香族  $\pi$  電子が関与している比較的弱い分子間相互作用が注目されている。中でも X-H... $\pi$  型の水素結合は一般的に T-stacking と呼ばれ、ベンゼンの 2 量体形成からタンパク質フォールディングにおける疎水性相互作用まで、大小様々な分子スケールの領域で研究が進められている[1,2]。ピロール (Py) は NH 基を持つ複素環芳香族分子であり、その集合体 (クラスター) は N-H... $\pi$  型水素結合による T-stacking を理解する上での最適なモデル系である。これまでにマイクロ波・赤外分光や高精度理論計算により、主に 2~4 量体について、分子間配向や相互作用エネルギー、また振動状態が詳細に解明されてきた[3,4]。しかし、N-H... $\pi$  型水素結合をより幅広い視野で理解するには、Py のみを研究対象とするだけでは不十分であり、例えば Py に置換基を導入した類似分子による結果との比較検討が必要である。そこで本研究では、Py とこれにメチル基を置換した 2,5-ジメチルピロール (DMPy) を研究対象として、これらの自己集合及び二成分クラスターの水素結合構造を、赤外吸収分光と密度汎関数理論により解明する。DMPy のメチル基は NH 基に隣接しているため、水素結合形成における分子間反発効果が期待される。また、メチル基は電子供与性を持つため Py の  $\pi$  電子分布増大が予想され、水素結合受容体としての能力が Py よりも増強することが期待される。反発効果については自己集合クラスターの、 $\pi$  電子増大効果については二成分クラスターの NH 伸縮振動の観測と計算を通して検証する[5]。

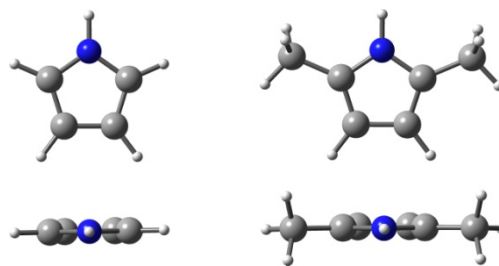


図 1. Py、DMPy の分子構造

【研究手法】自己集合及び二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py (6 Torr) 及び DMPy (4 Torr) の蒸気をヘリウム (2 atm) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。パルスノズルの形状は円形型 ( $\phi 2$  mm) とスリット型 ( $10 \times 0.1$  mm<sup>2</sup>) の 2 種類を用いた。赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2 枚の高反射率凹面鏡 ( $R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$ ) を 60 cm 間隔で真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。キャビティ軸の位置はパルスノズルの先端から 10 mm 下流とした。差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザー ( $2.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、分解能  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) をキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出して赤外スペクトルの測定を行った。自己集合及び二成分クラスターの最適化構造、基準振動数、及び相互作用エネルギーは、M06-2X/6-311++G(d,p)により計算された。

【結果と考察】図 2(a), (b)に Py 及び DMPy 自己集合クラスター ((Py)<sub>n</sub>, (DMPy)<sub>m</sub>) の赤外スペクトルを示す。(Py)<sub>n</sub> のスペクトルには 4 本のバンドが観測され、バンド強度の Py/He 混合ガス濃度依存性により、高波数側から順に  $n = 1 \sim 4$  の NH 伸縮振動と既に帰属されている[4]。一方、(DMPy)<sub>m</sub> のスペクトルには  $3505 \text{ cm}^{-1}$  に単量体の NH 振動が観測され、更にその低波数側  $3350 \sim 3420 \text{ cm}^{-1}$  に 3 本のシャープなバンドが観測された。(Py)<sub>n</sub> のスペクトルと比較すると、

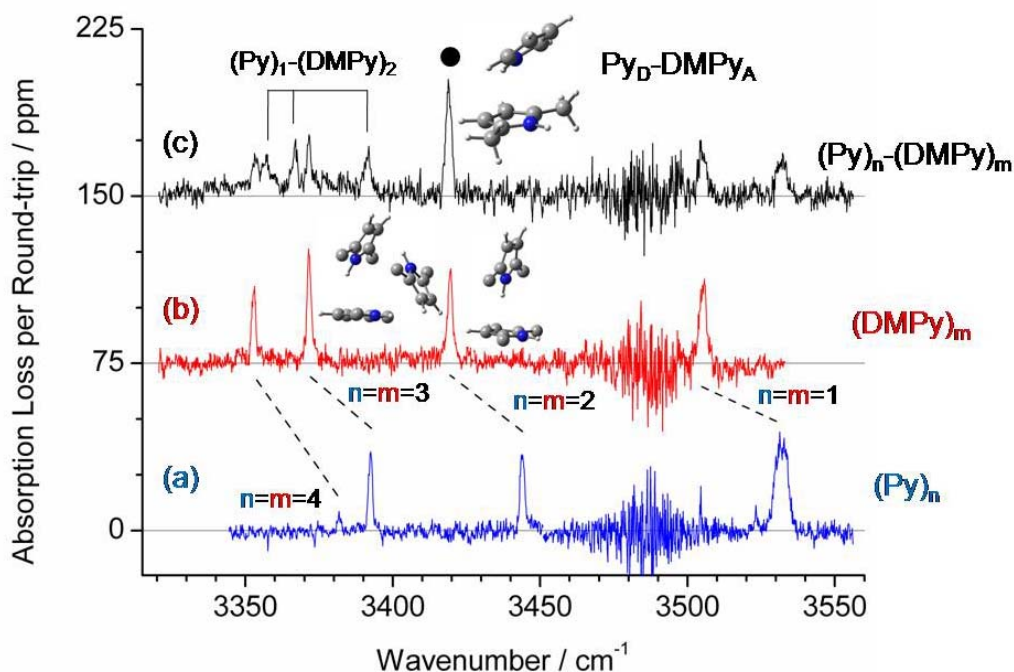


図 2. Py、DMPy 自己集合クラスター (a、b)、及び二成分クラスター (c) の赤外スペクトル

全体が約  $25\text{cm}^{-1}$  低波数シフトしている以外はスペクトル構造が大変類似していることから、 $(\text{Py})_n$  と同様に高波数側から単量体～4 量体の NH 振動と帰属した。更に、最適化構造と基準振動の計算を行うことにより、 $(\text{DMPy})_m$  は  $\text{NH}\dots\pi$  型水素結合により形成され、 $(\text{DMPy})_2$  は  $C_s$  対称性の T 字型、 $(\text{DMPy})_{3,4}$  は各々  $C_{3h}$ 、 $C_{4h}$  対称性の環状型構造を有することが明らかとなり、 $(\text{Py})_n$  のスペクトル構造との比較による帰属を確認した。これらの構造は  $(\text{Py})_n$  のものと類似であるが、 $(\text{DMPy})_3$  の  $\text{NH}\dots\pi$  平面距離において顕著なメチル基導入効果が現れた。即ち、 $(\text{Py})_3$  の  $2.20\text{\AA}$  に対して  $(\text{DMPy})_3$  では  $2.43\text{\AA}$  と大きく分子間距離が増大し、メチル基による反発が強いことを示している。この反発効果は、 $(\text{DMPy})_2$  の分子間角度が  $84^\circ$  と垂直に近く、 $(\text{Py})_2$  の  $45^\circ$  よりも大きいことから支持される[5]。

図 2(c)に Py、DMPy 混合ガスから生成された二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。 $3419\text{ cm}^{-1}$  及び  $3355\sim 3395\text{ cm}^{-1}$  に二成分クラスターに由来する NH 伸縮振動が観測された。クラスター生成条件 (ガス濃度、ノズル形状) をパラメータとした解析から、 $3419\text{ cm}^{-1}$  を 2 量体 (図 2(c)の●)、 $3355\sim 3395\text{ cm}^{-1}$  を 3 量体のバンドと帰属した。2 量体には、Py 及び DMPy が各々水素結合供与体 (D)、受容体 (A) となるもの ( $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$ ) と、その逆の組合せ ( $\text{Py}_A\text{-DMPy}_D$ ) の 2 種類が存在する。双方の基準振動計算を行った結果、 $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  の方が実測の振動数を良く再現した。また、相互作用エネルギーは  $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  の方が  $\text{Py}_A\text{-DMPy}_D$  よりも  $7\text{ kJ/mol}$  だけ安定であり、振動数の再現による帰属を支持している。 $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  と  $(\text{Py})_2$  の水素結合 NH 振動に着目すると、Py 単量体 ( $3531\text{ cm}^{-1}$ ) から各々  $112$ 、 $87\text{ cm}^{-1}$  だけ低波数シフトしていることがわかる。これは、Py 骨格へのメチル基導入による  $\pi$  電子分布増大により、水素結合受容体としての能力が DMPy において増強したことを示している。

【参考文献】[1] Henson *et al.* *J. Chem. Phys.* **97**, 2189 (1992). [2] Meyer *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1210 (2003). [3] Columberg & Bauder, *J. Chem. Phys.* **106**, 504 (1997). [4] Matsumoto & Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007). [5] Matsumoto & Honma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press.



## 2A15

### 赤外吸収分光によるピロール-アセトニトリルクラスターの溶媒和構造の研究

(兵庫県立大院・物質) ○岩本 純一、松本 剛昭、本間 健二

【序】アセトニトリル (AcN) は代表的な非プロトン性極性溶媒である。その特徴的な物性は、大きな永久双極子モーメント (3.44 D) を持つことである。そのため、極性分子を溶解させた場合、溶質溶媒間の双極子-双極子相互作用による安定化が期待される。一方、溶質が水素結合供与基 (X-H) を持つ場合、AcN の窒素原子が水素結合受容体として働くことも予想される。従って、AcN と溶質分子との結合様式、及びそれに伴う溶媒和構造の形成は、結合様式の選択性や協同性を解明する上で非常に興味深い研究対象である。そこで本研究では、NH 基をもつ複素環芳香族化合物のピロール (Py) を溶質とした AcN との二成分クラスターを対象として、赤外吸収分光により溶媒和構造の解明を行った。

【実験】Py/AcN 混合ガスを背圧 2 atm のヘリウムで希釈し、超音速ジェット法によって Py-AcN 二成分クラスターを作成した。試料の蒸気圧は Py を 4 Torr、AcN を 1.3、6.4、23.1 Torr とした。また、クラスターの構成分子数を見積もるため、ノズル形状をスリットとピンホールの 2 種類にして、クラスターの生成を行った。クラスターの NH 伸縮振動はキャビティリングダウン分光法により観測した。また、密度汎関数法 (M06-2X/6-311++G(d,p)) によりクラスターの最適化構造および基準振動を計算した。

【結果と考察】図 1(b)に Py/AcN 混合気体により得られた  $(\text{Py})_m(\text{AcN})_n$  二成分クラスターの赤外吸収スペクトルを示す。比較のために、図 1(a)に Py 自己集合体のスペクトルも示す。混合気体のスペクトルには、8 本のシャープなバンドが観測された。そのうち、Py 自己集合体のスペクトルには観測されなかった 3437、3413、3376、3357  $\text{cm}^{-1}$  の 4 本のバンドを、二成分クラスターの NH 伸縮振動と結論した。これらのバンド強度を AcN 蒸気圧の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。3437、3413  $\text{cm}^{-1}$

のバンド強度が低蒸気圧で飽和に達しているのに対し、3376、3357  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは蒸気圧増加に相関している事がわかる。このことから、高波数側の 2 本のバンドは  $n=1$ 、低波数側の 2 本は  $n=2$  のクラスターの NH 伸縮振動であると帰属した。ここで、3503  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンド (図 1(b)の●) は、吸収が弱いため、AcN 蒸気圧に対する強度比較を行うことはできなかったが、

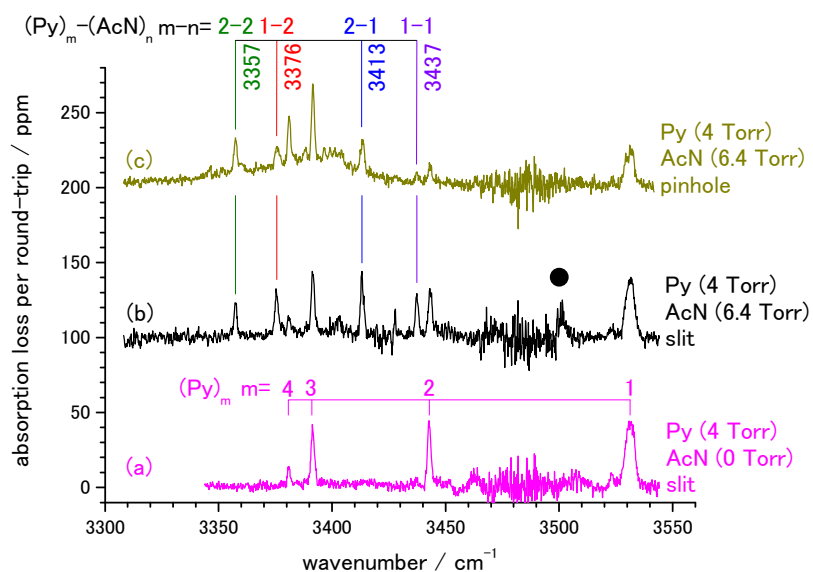


図 1 Py 自己集合体(a)、Py/AcN 混合気体(b)、およびピンホールノズルでの(c)赤外吸収スペクトル

図 1(a)との比較から、このバンドも二成分クラスターによるバンドであることが確認された。

次に、ピンホールノズルを用いて測定したスペクトルを図 1(c)に示す。ノズル形状の違いによりクラスターサイズ分布が変化する[4]ことを用いて、スリットノズルで測定した図 1(b)のスペクトルと強度比較をすることにより、各バンドの分子数を見積もることができる。スリットノズルでのバンド強度に対するピンホールノズルでのバンド強度の比

は、 $3437\text{ cm}^{-1}$ は  $1/4$ 、 $3413$  および  $3376\text{ cm}^{-1}$ は  $1/2$ 、 $3357\text{ cm}^{-1}$ は  $1$  となり、ノズル形状をスリットからピンホールに替えることによるバンド強度の変化の程度は、大きく 3 種類に分けられた。 $3437\text{ cm}^{-1}$ のバンドは試料が非常に希薄な条件下においても吸収が見られたため、このバンドを 2 分子で構成されたクラスターによるものであるとすると、 $3413$ 、 $3376\text{ cm}^{-1}$ のバンドは 3 分子、 $3357\text{ cm}^{-1}$ のバンドは 4 分子で構成されるクラスターによるものと見積もることが出来る。以上より、二成分クラスターに由来する 4 本のバンドの帰属を図 1 に示したように決定した。

次に、最適化構造と基準振動の計算により、二成分クラスターの構造を決定した。図 3 に 1-1 および 1-2 クラスターの構造を示す。1-1 クラスターは、 $\text{NH}\cdots\text{N}$  で水素結合をしている構造 (HB) と、Py と AcN の双極子間で相互作用している構造 (DI) の 2 つが安定構造として得られた。HB、DI 構造の NH 振動の振動数はそれぞれ  $3424$ 、 $3495\text{ cm}^{-1}$  と計算された。したがって、赤外スペクトルで観測された  $3437\text{ cm}^{-1}$ のバンドを HB 構造、また  $3503\text{ cm}^{-1}$ のバンドを DI 構造によるものであると帰属した。次に、1-2 クラスターについては  $\text{NH}\cdots\text{N}$  水素結合と双極子間相互作用の両方が協同して環状構造を形成している構造 (Cyclic、 $3386\text{ cm}^{-1}$ )、Py-AcN 間の双極子-双極子相互作用により層状構造を形成している構造 (Sandwich、 $3473\text{ cm}^{-1}$ )、および 3 分子が一直線上に並ぶ構造 (Linear、 $3398\text{ cm}^{-1}$ ) の 3 つが安定構造として得られた。Cyclic 構造の振動数が実測の値とよく一致し、また結合エネルギーも Sandwich 構造より  $11.3\text{ kJ/mol}$ 、Linear 構造より  $23.5\text{ kJ/mol}$  大きいことから、1-2 クラスターは Cyclic 構造が支配的であると結論付けた。なお、講演では他のクラスターの構造についても紹介し、これらの構造の詳細についても議論する予定である。

[1] Y. Matsumoto and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007)

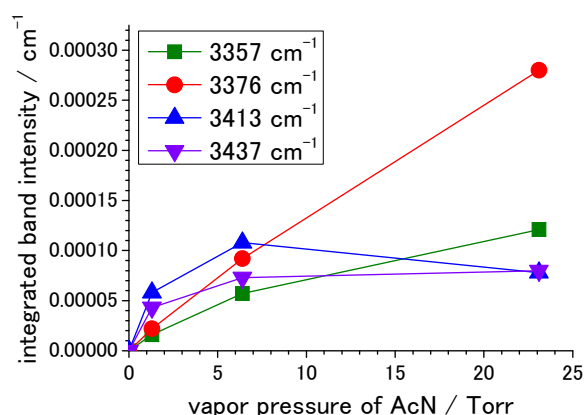


図 2 AcN 濃度に対するバンド強度変化

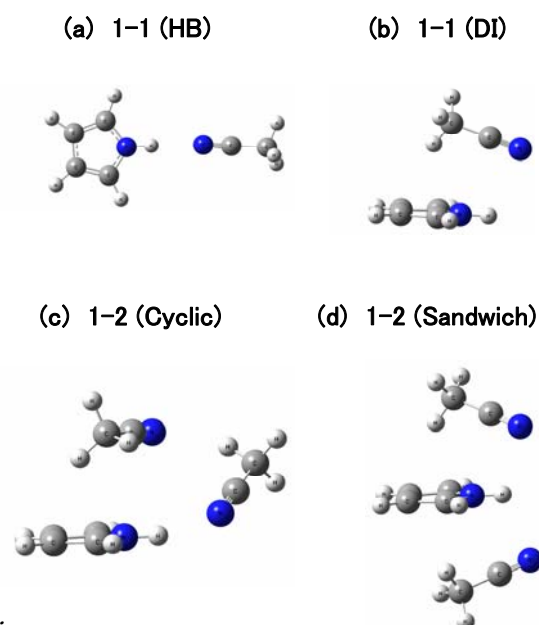


図 3 理論計算による 1-1、1-2 クラスターの構造

## 高精度 ab initio 分子軌道法によるハロゲン結合の解析： 相互作用の強さ、方向依存性の水素結合との比較

(産総研<sup>1</sup>, 九大先導研<sup>2</sup>) ○都築誠二<sup>1</sup>, 脇坂昭弘<sup>1</sup>, 小野泰蔵<sup>1</sup>, 園田高明<sup>2</sup>

【序】ハロゲン分子やアルキル、アリアルハライドは孤立電子対を持つ分子と相互作用することが知られており、ハロゲン結合と呼ばれている。ハロゲン結合は超分子の分子認識や結晶のパッキングにおける重要な相互作用の一つであると言われている。しかし、ハロゲンの種類による相互作用強さの変化、引力の原因、相互作用の方向依存性などのハロゲン結合の詳細は明らかではなかった。そこで、高精度の ab initio 分子軌道法計算によるハロゲン結合の解析を行い、相互作用の強さや引力の原因（静電力、分散力などの寄与）を解析した。またハロゲン結合の方向依存性を解析し、水素結合と比較したのでその結果を報告する。

【方法】分子軌道法計算には Gaussian03 プログラムを使った。相互作用エネルギーポテンシャルは MP2/cc-pVTZ レベルで計算した。二量体の安定構造は MP2/6-311G\*\* レベルで最適化し、CCSD(T) 法での basis set limit での相互作用エネルギーを推定した。基底関数重ね合わせ誤差は counterpoise 法で補正した。静電力、誘起力の大きさは distributed multipole 法で解析した。

【結果】図1に計算された  $C_6F_5X$ -pyridine ( $X = I, Br, Cl, F, H$ ) の相互作用ポテンシャルを示す。 $I > Br > Cl > F$  の順で相互作用が強くなっている。 $I, Br$  では相互作用の大きさは水の二量体の水素結合 ( $-5$  kcal/mol) に近い。一方、 $F$  の場合には引力はほとんど働いていない。表にハロゲン結合の相互作用の内訳を示す。 $I, Br$  の場合には引力への静電力 ( $E_{es}$ ) の寄与が大きいが、電子相関の寄与 ( $E_{corr}$ ) も大きく、分散力の引力への寄与も大きいことが分かる。誘電分極による引力である誘起力 ( $E_{ind}$ ) の寄与は小さい。また、

図1

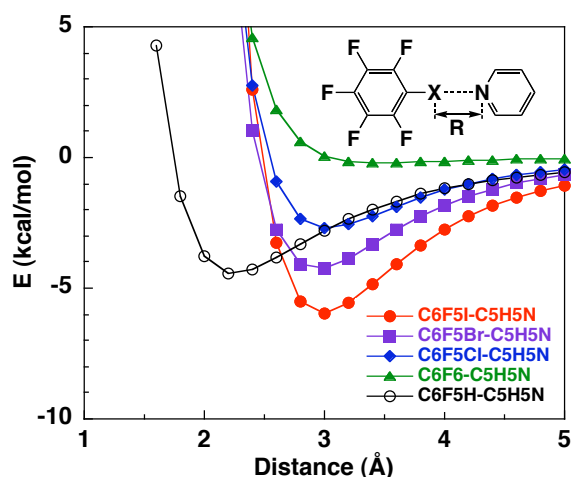
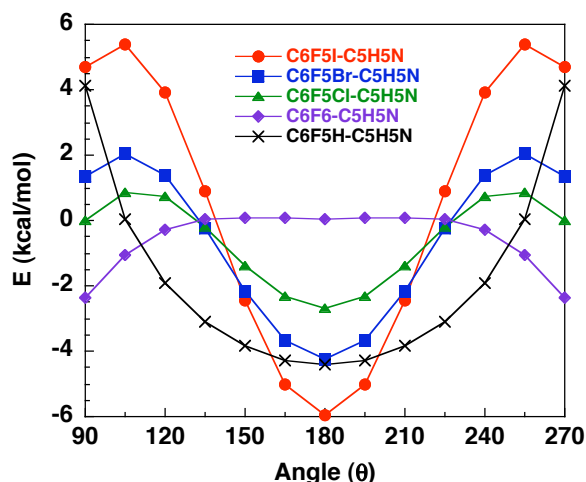


Table Electrostatic, Induction and Dispersion Energies of Halogen-Bonded Complexes

	$E_{int}$	$E_{es}$	$E_{ind}$	$E_{rep}$	$E_{corr}$
$C_6F_5I$ -pyridine	-5.59	-5.83	-1.68	5.11	-3.18
$C_6F_5Br$ -pyridine	-4.06	-3.58	-0.95	3.22	-2.76
$C_6F_5Cl$ -pyridine	-2.78	-1.94	-0.48	1.72	-2.07
$C_6F_5F$ -pyridine	-0.19	0.25	-0.04	0.11	-0.51
$C_6F_5H$ -pyridine	-4.37	-3.51	-0.42	1.08	-1.53
$C_2F_5I$ -pyridine	-5.38	-5.72	-1.60	4.35	-2.41
$C_6H_5I$ -pyridine	-3.27	-2.73	-0.82	3.30	-3.01

ハロゲン原子の種類により、相互作用 ( $E_{\text{int}}$ ) の強さが異なるのは静電力の変化が主な原因である。 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  (アルキルハライド) のピリジンとの相互作用の大きさは  $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$  (アリールハライド) とほぼ等しい。ベンゼン環のフッ素原子はハロゲン結合を強めているが、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ -pyridine の  $E_{\text{int}}$

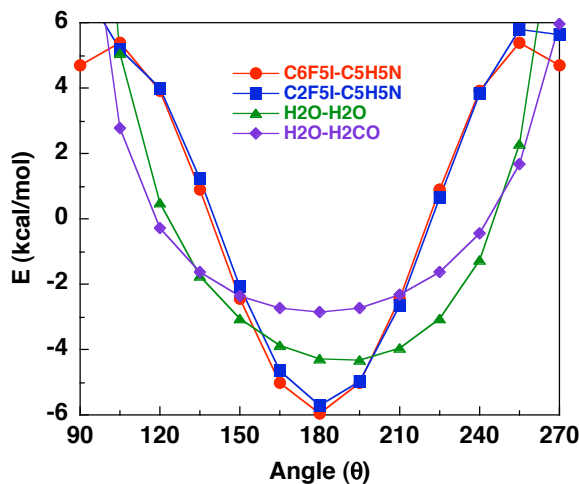
図 2



( $-3.27$  kcal/mol) はかなり大きく、フッ素原子がなくても引力は存在する。

図 2 にハロゲン結合の方向依存性を示す。I, Br の場合には相互作用の大きさは

図 3



非常に強い方向依存性を持っており、 $\text{C-X}\dots\text{N}$  角 ( $\theta$ ) が  $180^\circ$  からずれると引力が急激に弱くなる。Cl では方向依存性はかなり小さい。また、F では  $\theta$  が  $180^\circ$  付近での相互作用エネルギーの方向依存性は極めて小さい。ハロゲン結合の方向依存性は分子が十分に離れた場合にも見られた。これは、軌道の重なりが生じる近距離でしか働かない電荷移動などの軌道間相互作用ではなく、遠距離でも働く静電力がハロゲン結合の方向依存性の原因であることを示している。

図 3 に  $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$  とピリジンのハロゲン結合の方向依存性と水素結合の方向依存性の比較を示す。ハロゲン結合は水素結合よりも強い方向依存性を持っている。ハロゲン原子上の電荷分布は異方向性が強く、ハロゲン原子の電荷分布は四重極子を持っている。[1] このため、 $\text{C-X}$  結合の延長上のハロゲン原子の表面には正電荷 ( $\sigma$ ホール) が存在し、[2] これがハロゲン結合の原因であると言われている。水素結合では双極子が静電力の主な原因になっているが、ハロゲン結合では四重極子とその主な原因となっている。四重極子の静電相互作用は双極子よりも強い方向依存性を持つ。このことがハロゲン結合の方向依存性が水素結合よりも大きい原因と考えられる。

#### 【文献】

[1] Torii, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 393, 153.

[2] Clark, T.; Hennemann, M; Murray, J. S.; Politzer, P. *J. Mol. Model.*, **2007**, 13, 291.

【序】正イオンの OH や NH は、中性状態に比べて酸性度が大きいため、強い水素結合供与性を示すことが知られている。アルキル基は、通常中性状態では酸性度が低く水素結合ドナーとして作用しない。一方正イオン状態では OH や NH と同様に、アルキル基の酸性度が上がることが予想されるが、その水素結合性について注目されることはこれまで少なかった。

最近我々は、真空紫外光イオン化検出分光法[1]をアセトンやホルムアミドの水和クラスターの光イオン化ダイナミクス研究に応用した。[2,3] その結果、これらの光イオン化過程において、通常中性状態ではおこらない CH からのプロトン移動を伴うケト-エノール互変異性化反応が起こることを見出した。しかしながらこの反応は、イオン化された溶質分子におけるエノール型の大きな安定性に起因するため、アルキル基の水素結合性については明確な証拠とならない。

そこで本研究では、正イオン状態におけるアルキル基の水素供与性を明らかにするために、分子内にメチル基と水素結合受容性の窒素しか持たないトリメチルアミン(TMA)二量体に注目した。中性および正イオンの TMA 二量体の真空紫外光イオン化検出赤外分光を行ない、クラスターの構造を解析した。TMA 二量体のイオン化過程における異性化反応経路を明らかにすることにより、クラスターイオンの構造および構造形成に寄与するメチル基の水素結合供与性について議論する。

【実験】真空紫外光イオン化検出赤外分光法[1]を用い、中性および正イオンの TMA 二量体の赤外スペクトルを観測した。この分光法では真空紫外光イオン化によって生成される TMA 二量体正イオンのイオン信号強度をモニターしながら赤外解離分光を行う。赤外光を真空紫外光イオン化より時間的に先に入射することにより、中性 TMA 二量体の赤外スペクトルを観測できる。また赤外光の入射を真空紫外光イオン化より遅延させることにより、TMA 二量体正イオンの赤外分光が可能になる。このように真空紫外光イオン化検出赤外分光法では、真空紫外一光子による垂直イオン化前後の前駆体(中性)と生成物(正イオン)の赤外分光が可能である。真空紫外光には、118nm の光を用いた。

量子化学計算による構造最適化、基準振動計算、および光イオン化過程における異性化反応ポテンシャルの計算を行うことにより、TMA 二量体の構造を決定した。

【結果と考察】図 1 に中性の TMA 二量体の (a)赤外スペクトルと (b)の最安定構造による基準振動計算の結果を示す。TMA 二量体の最安定構造は、図に見られるように 2 つのメチル基の水素が互いの窒素原子に近づいた  $C_{2h}$  対称性の構造である。この構造についての調和近似に基づく振動計算の結果は、実測のスペクトルと細部は異なっ

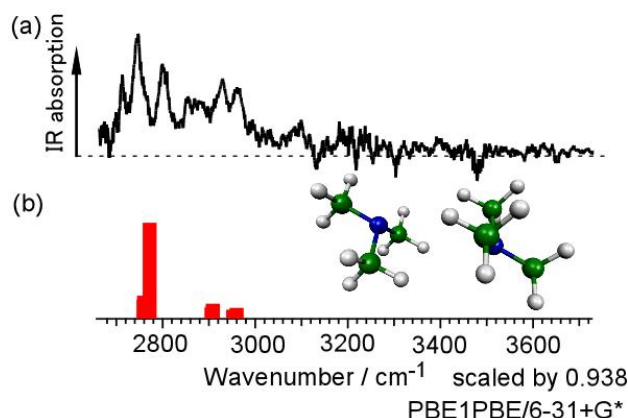


図 1 中性の TMA 二量体の (a)赤外スペクトルと (b)図中に示される最安定構造についての基準振動計算の結果

いるが、全体的なスペクトルの特徴を良く再現している。

図2に TMA 二量体正イオンの (a)赤外スペクトルと (b)-(d) 図中の安定構造による振動計算の結果を示す。TMA 二量体正イオンの赤外スペクトルでは、 $2980\text{ cm}^{-1}$ に CH 伸縮振動バンド、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 付近から低波数領域に極めてブロードなバンドが観測された。このブロードなバンドは強く水素結合した X-H の伸縮振動に帰属される。

TMA 二量体正イオンにおいて、水素結合した X-H を持つ安定構造は (b)-(d)の図に示される 3 つの構造のみである。(b)の構造は最安定構造で、メチル基のプロトンがもう一方の TMA 分子の窒素へと移動し、炭素と窒素の間でプロトンを共有している。(c)の構造では、メチル基と窒素が強く水素結合し、炭素と窒素の間でプロトンを共有している。(d)の構造においては、メチル基から移動したプロトンが窒素原子同士で共有されている。調和振動子近似に基づく基準振動計算の結果では、(b)-(d)のいずれの構造においても、強度の大きい水素結合した NH または CH の伸縮振動バンドが  $1800\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ の領域に現われる。このように実測の赤外スペクトルと計算スペクトルの比較により、TMA 二量体正イオンにおいて (b)-(d)のような水素結合した構造が形成されていることは確実となった。しかしながらどの構造が実際のキャリアとなっているかは、スペクトルだけからは決定できない。

TMA 二量体の光イオン化過程において、垂直イオン化の構造からどの構造が優先的に形成されるかを明らかにするために、異性化反応経路について量子化学計算を行った。その結果、TMA 二量は光イオン化によって、図 2(b),(c)に示される安定な 2 つの構造が優先的に形成されることがわかった。よって赤外スペクトルに観測された強くブロードなバンドは、炭素と窒素の間で共有されたプロトンの振動と帰属した。この結果は、TMA 二量体正イオンにおいてメチル基が強いプロトン供与基として作用していることを示している。

TMA 二量体の光イオン化過程において、垂直イオン化の構造からどの構造が優先的に形成されるかを明らかにするために、異性化反応経路について量子化学計算を行った。その結果、TMA 二量は光イオン化によって、図 2(b),(c)に示される安定な 2 つの構造が優先的に形成されることがわかった。よって赤外スペクトルに観測された強くブロードなバンドは、炭素と窒素の間で共有されたプロトンの振動と帰属した。この結果は、TMA 二量体正イオンにおいてメチル基が強いプロトン供与基として作用していることを示している。

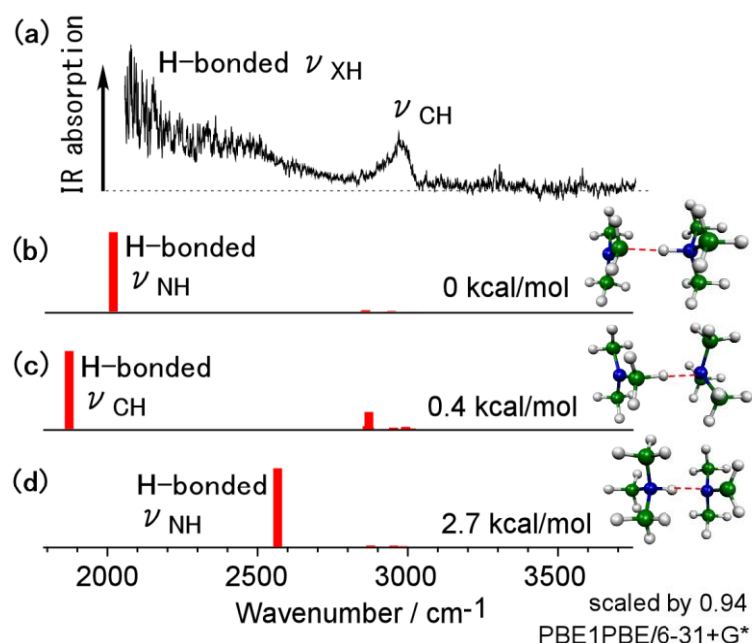


図2 118nm光イオン化によって生成されたTMA二量体正イオンの(a)赤外スペクトルと(b-d)図中に示される安定構造についての基準振動計算の結果

[1] Matsuda et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 1279 (2009).

[2] Matsuda et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 4898 (2010).

[3] Maeda et al. J. Phys. Chem. A 114, 11896 (2010).

(東北大院・理) ○ 水瀬 賢太<sup>(\*)</sup>, 藤井 朱鳥  
(\*現 分子研・総研大)

【序】気相中の水和クラスター $X(H_2O)_n$  ( $X$ は溶質)は水溶液の微視的モデルとみなせるものであり、水をつくる水素結合ネットワークを文字通り分子レベルで研究できる利点をもつ系である。水素結合環境は赤外スペクトルに鋭敏に反映されることから、赤外分光によってクラスター構造、つまり水のネットワーク構造の情報を得る研究が盛んに行われてきた。近年では、最大で 200 分子にも及ぶ大規模なクラスターについてもサイズ選別赤外光解離分光が報告されるなど、研究対象は凝縮相の描像に迫るものとなっている。<sup>1</sup>しかし、こうした大サイズ(おおよそ 10 分子以上からなる)クラスターの赤外スペクトルはその解釈に大きな困難を抱えている。困難の主な要因は 1) 有限の内部エネルギー(温度)によるホットバンドまたはバンドのブロードニング、そして 2) 共存する多数の異性体の寄与によるスペクトルの複雑化である。こうした問題に対し本研究では、大サイズ水和クラスターの赤外スペクトルに含まれる熱的な摂動を抑制し、さらには具体的な異性体情報を引き出すことを試みた。

対象として、これまでもっとも広範なサイズ領域で赤外分光が行われているプロトン付加水クラスター $H^+(H_2O)_n$ を取り上げる。<sup>1,2</sup>クラスターの内部エネルギー、すなわち温度を下げるには、温度可変イオントラップを用いる手法が系統的手法としては現状唯一のものであるが、<sup>2a</sup>装置の大型化、複雑化が避けられない。一方、Lee らによって開発されたメッセンジャー法は、装置的には簡便にクラスターの内部エネルギーを下げることを可能にする。<sup>2b</sup>ここでメッセンジャーとは、アルゴン原子のような、クラスターとの結合エネルギーが小さい原子/分子であり、メッセンジャーを付加したクラスター( $H^+(H_2O)_n \cdot Ar$ など)はメッセンジャーとの結合エネルギー( $< \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ )以下の内部エネルギー(温度として数 10 K に相当)しか持たないことが保証される。それに対し、メッセンジャー付加していない $H^+(H_2O)_n$ は $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の内部エネルギー( $\sim 200 \text{ K}$ に相当)を持ちうる。メッセンジャー法はこれまで主に 10 分子程度以下のクラスターに適用されてきたが、<sup>2c</sup>近年、メッセンジャーを付加することで、可能な異性体のうち、特定の異性体のみが選択して生成される例が報告されている。<sup>2c,3</sup>これらのことから、メッセンジャー法を用いることで、クラスターを冷却することと特定の異性体情報を引き出すことが同時に達成しうると期待される。しかし、メッセンジャー法の適用はこれまで比較的小さなクラスターについてしか行われておらず、水 10 分子以上からなる大きなクラスターで同様の効果が得られるかどうか、そして、このような大自由度の系で、どこまで詳細な構造情報が得られるかに興味が持たれる。このような観点から、本研究では $H^+(H_2O)_n \cdot M_m$  ( $M = \text{希ガス}, H_2, N_2, CH_4$ )について赤外分光を行った。<sup>4</sup>

【実験<sup>4a</sup>】メッセンジャーとして用いる分子・原子のガスをキャリアとし、微量の $H_2O$ を含む超音速ジェットの衝突領域に 200 V 程度の電子線を入射することで $H^+(H_2O)_n$ 及び $H^+(H_2O)_n \cdot M_m$ を生成させた。目的のクラスターを二段階質量分析器の初段目で選別した後、続くイオンガイド中で赤外光( $2000\text{--}4400 \text{ cm}^{-1}$ )を照射した。赤外光の吸収に続く前期解離を、フラグメントイオン $H^+(H_2O)_n$ の増大として観測することで、各クラスターの赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】1)  $H^+(H_2O)_6$ . 大サイズクラスターの前段階として、 $H^+(H_2O)_6$ 系の実験を行い、種々のメッセンジャーを付加することの効果を探った。この $H^+(H_2O)_6$ は、実験的に 2 種の異性体(図 1a; “E”と”Z”;)が観測される最小の系であり、過去の赤外分光の結果から、Ar を付加することで一方の異性体”Z”のみが観測されることが報告されている。<sup>2c,4a</sup> 図 1c-f に Ne, Ar, Kr,  $H_2$  メッセンジャーを付加して冷却したクラスターの赤外スペクトルを示す。いずれのスペクトルも  $H^+(H_2O)_6$  (図

1b)に比べてバンドがシャープであり、冷却効果が見て取れる。また、各バンドから異性体の存在比を求めると、Ar や Kr の場合にはほとんど“Z”型異性体のみしか観測されないのに対し、Ne や H<sub>2</sub> を用いた場合には両者の異性体がいずれも観測された。このことはメッセンジャーによって観測できる異性体が変わってくることを意味している。つまり数種類のメッセンジャーを用いることで、様々な異性体の、冷却状態における (スペクトル的に明瞭な) スペクトル情報が得られる可能性を示唆している。<sup>4a</sup>

**2) H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub>.** 大サイズクラスターの代表例として H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub> を取り上げた。このクラスターサイズでは理論的には図 2 のような構造が最安定構造であるとされている。<sup>2h</sup> この系について、我々を含め4つのグループが赤外スペクトルを報告しているが、<sup>2d-g</sup> 図 2 の構造に特徴的な 1 配位 (ネットワーク最外殻) の水分子によるバンドが観測されていない。その理由として Singh らは、理論計算の結果に基づき、比較的高温の状態では水素結合の変角振動が励起され、水分子が大きく動いており (図 2a)、誘起された大きな非調和性によって、バンドが極めてブロードになるために、高温 (~100 K 以上) では観測できないと提案している。<sup>2h</sup> また、数 10 K 以下に冷却すれば、熱的な運動の効果が抑制され (図 2b)、この 1 配位の水分子のバンドがシャープに観測されうると予想している。<sup>2h</sup> 図 3 に H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub>·(H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の赤外スペクトルと、比較のため、H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub> のスペクトルを示す。H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub>·(H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> のスペクトルでは 3740 cm<sup>-1</sup> 付近に、高温 (H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub>) では観測されないバンドが出現した (図 2b 赤)。このバンド位置は、孤立した水分子の反対称伸縮の振動数に近いことから、1 配位の水分子のものと帰属できる。このバンドは図 2 のような構造の明らかな証拠であるとともに、大サイズクラスターにおける水のダイナミックな運動が、冷却することで止められるという描像を支持する初めての観測である。<sup>4b</sup>

このように、20 分子を超えるような大規模な系であっても、メッセンジャー法でクラスターを冷却することで、熱的効果を抑制しつつ、特定の異性体構造の情報を得ることに成功した。講演では、他のサイズでの測定結果を併せ、メッセンジャー法の効果を詳細に議論する。

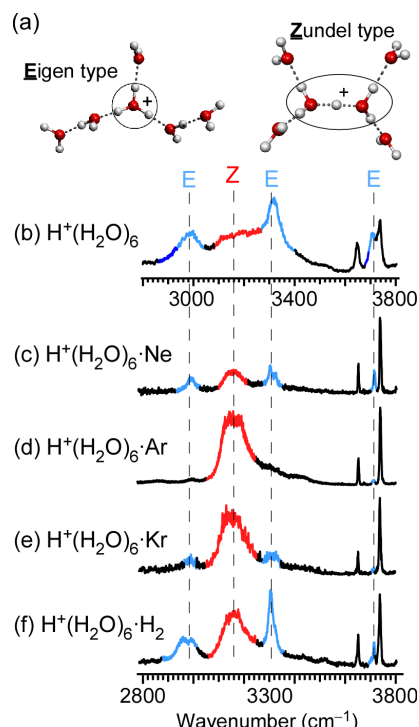


図1 (a) H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> の異性体(Eigen, “E”と Zundel, “Z”). (b-f) H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>·M の赤外スペクトル.それぞれの異性体によるバンドを破線で示す。

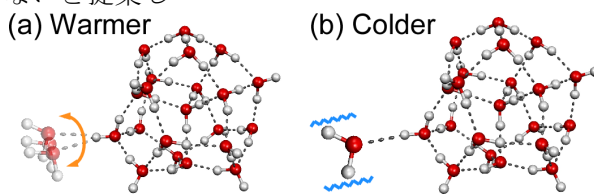


図 2 H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub> の構造と熱的ダイナミクスの概念図。

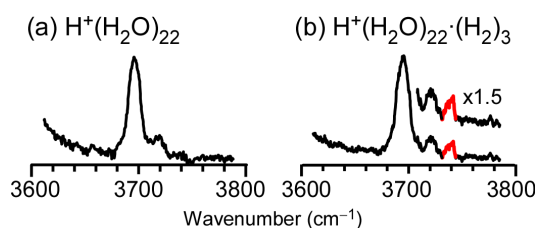


図3 (a) H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub> および(b) H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>22</sub>·(H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の赤外スペクトル。

[1] K. Mizuse and A. Fujii, *Acc. Chem. Res.* submitted; K. Mizuse et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010).

[2] a) Y. S. Wang et al., *J. Phys. Chem. A* **107**, 4217 (2003); b) M. Okumura et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 3416 (1990); c) J. M. Headrich et al., *Science* **309**, 1326 (2005); d) M. Miyazaki et al., *Science* **304**, 1134 (2004); e) J. -W. Shin et al., *Science* **304**, 1137 (2004); f) C. -C. Wu et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074315 (2005); g) K. Mizuse et al., *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007); h) N. J. Singh et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3795 (2006).

[3] 例えば D. J. Miller and J. M. Lisy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15381 (2008).

[4] a) K. Mizuse and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098 (2011); b) *J. Phys. Chem. Lett.* submitted.



希ガス付着による水素結合構造のスイッチング  
 ～ $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar, -Ne}$  の赤外分光～

東北大 院理 濱島 徹、水瀬賢太\*、鈴木雄太、小林知広、○藤井朱鳥

Institute of Atomic and Molecular Sciences Jer-Lai Kuo

\* 現所属 分子科学研究所

【序】水素結合クラスター研究の重要な課題はその分子間構造の解明であり、その発展として、水素結合により形成される凝集相構造の理解を最終的な目標のひとつとしている。これまでの水素結合クラスターの構造研究は、ほとんどの場合、最安定構造に焦点を置いてきた。しかしながら室温の凝集相では、エントロピーの寄与が大きく、かならずしも低エネルギーの水素結合構造が重要とは限らない。従って、クラスターにおける最安定構造の決定が十分に可能となった現在、比較的高エネルギーのクラスター構造を探り、温度（振動エネルギー）と異性体構造分布との相関を検討することに強い興味を持たれる。

このような視点において、プロトン付加メタノールクラスター $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ （以下 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ ）は恰好の研究対象であると考えられる。プロトン付加クラスターは生成時に大きな余剰エネルギーが発生するため、超音速ジェットとの併用においても高エネルギーの構造が残りやすい。更に $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ は可能な水素結合構造が比較的単純であり、異性体間で大きな分配関数の違いが生じる。図1に調和振動子近似を用いて計算した $n=5$ 構造異性体の相対分布の温度変化を示す。 $n=5$ ではcyclicとlinearの2種が主な異性体であり（構造は図2に示す）、エンタルピー的には水素結合数の多いcyclic型が有利であるが、たわみやすく低振動モードが多いlinear型がエントロピー的には有利になる。この二つの特性を反映して、低温ではcyclic型が支配的であるが、高温ではlinear型が優勢となることが予想されている。

本研究では、異なる内部（振動）エネルギーを持つ $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ の構造決定をサイズ選別赤外分光法と密度汎関数法計算により行い、内部エネルギーによる水素結合構造変化の観測を試みた。

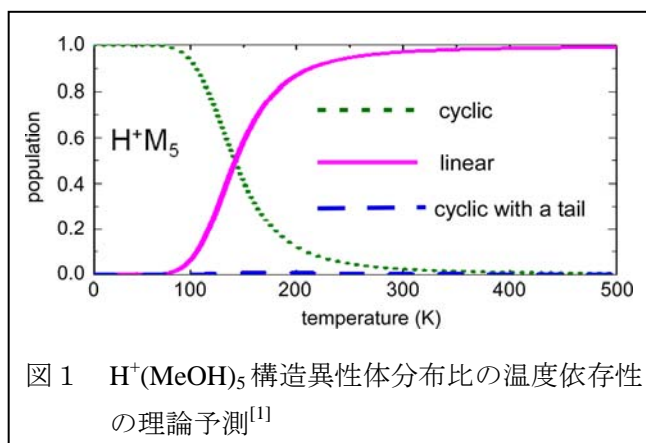


図1  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$  構造異性体分布比の温度依存性の理論予測<sup>[1]</sup>

【実験】超音速ジェットと放電を組み合わせたイオン源により比較的高い内部エネルギーを持つ $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ を生成した。また希ガス原子の付着により内部エネルギーを制限したクラスターを生成させた（"messenger"法または"tagging"法）。生成したイオンはスキマーを経て重連型四重極質量分析器に導入される。目的とするクラスターを初段の四重極分析器で選別し、ついで八重極イオントラップへ導き、ここで波長可変赤外光を照射した。赤外光吸収による振動励起はクラスターイオンの解離を起こすので、生成するフラグメントイオンを二段目の四重極質量分析器で選別し

て検出した。光パラメトリック発振による赤外光源を用い、OH伸縮振動領域を波長掃引した。

【結果と考察】図2に実測の  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$  及び  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5\text{-Ar}$  のOH伸縮振動領域赤外スペクトルと B3LYP/6-31+G(d)レベルにおける2種の構造異性体による理論シミュレーションとの比較を示す。実測スペクトルはAr付加により顕著に変化し、スペクトル担体の構造がAr付着の有無によって全く異なったものになることを示している。Ar付着の無いクラスターのスペクトルは高エネルギー (+7.9 kJ/mol) の linear 型異性体で良く再現され、Ar付着クラスターのスペクトルは最安定の cyclic 型異性体によるシミュレーションと一致する。これによりAr付着の有無により  $n=5$  の構造が cyclic から linear にスイッチすることが分かる。 $n=6,7$  についても  $n=5$  と同様に、Ar付着無しではクラスターが高エネルギーの linear 型の構造を取り、Ar付着により低エネルギーの cyclic 型類似構造へと変化することが分かった。

Ar付着のないクラスターは今回の生成条件下でおよそ 200K 相当の内部エネルギーを持つが、Ar付着の場合はArとの弱い結合が上限となるため、およそ 100K 以下に制限されると考えられる。これは図1に示したクラスター異性体構造の温度変化予想と良く一致し、観測されたクラスター構造のスイッチングが温度に依存する自由エネルギーに依るものであることを示唆し

ている。しかしながら、ジェット冷却下における温度平衡の達成には必ずしも保証が無く、Ar原子付着過程における選択性など、まだ結果の解釈には余地がある。<sup>[2], [3]</sup> 講演ではNe付着の結果についても紹介し、希ガスの役割について更に考察を行う。

【参考文献】 [1] D. Bing *et al.*, *J.Phys.Chem. A* **114**, 3096 (2010).

[2] 水瀬賢太、藤井朱鳥、本討論会 **2A18**

[3] K. Mizuse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098 (2011)

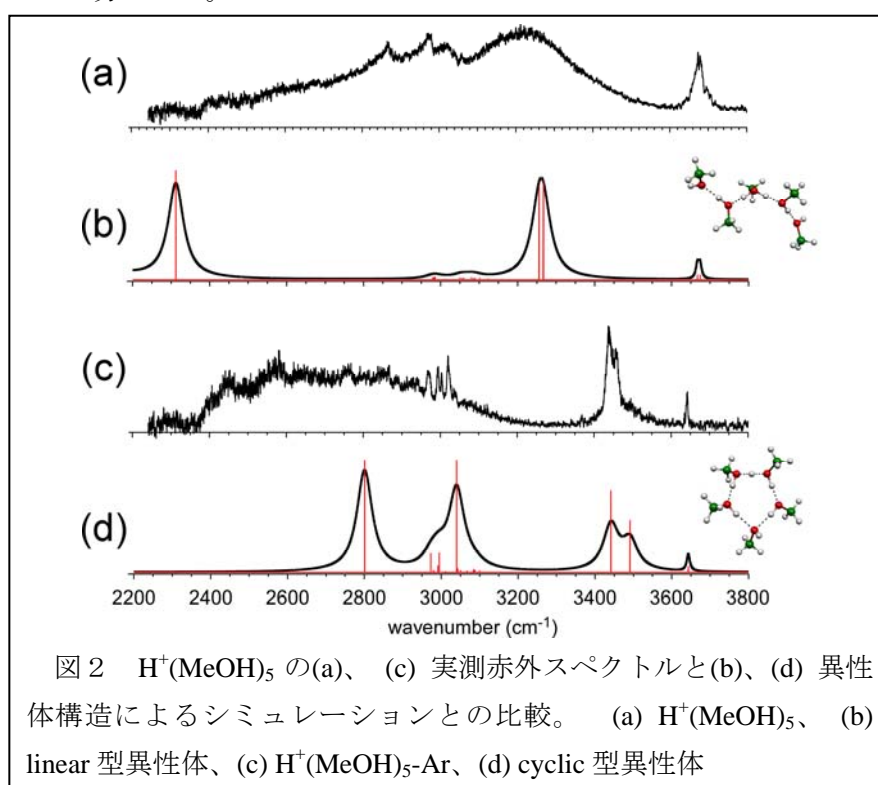


図2  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$  の(a)、(c) 実測赤外スペクトルと(b)、(d) 異性体構造によるシミュレーションとの比較。(a)  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$ 、(b) linear 型異性体、(c)  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5\text{-Ar}$ 、(d) cyclic 型異性体

## 2A20

アデニンヌクレオシド二量体にみられる糖の水素結合が関与した特異的スタッキング構造  
(横浜市大院・生命ナノ<sup>1</sup>, イリノイ大化学<sup>2</sup>, 横浜薬科大・薬<sup>3</sup>)

○浅見祐也<sup>1</sup> 八木清<sup>2</sup> 大場正志<sup>3</sup> 三枝洋之<sup>1</sup>

**[序]** アデニンヌクレオシドは核酸塩基と糖から成る化合物であり、DNA を構成する要素の一部となる。また代謝反応に関わるメッセンジャーや、生命維持のエネルギー源として生体中で幅広く利用される構造であり、その分子本来の構造や機能について興味を持たれている。

従来、このヌクレオシドの一種であるアデノシン [Ado, 図 1(a)] をレーザー脱離法により孤立気化し、その構造と機能の関連性を調べる試みがなされたが、分解反応が起こるため親イオンは観測されなかった。[1]

これまで我々は、独自のレーザー脱離法と化学修飾法を用いて、グアニンヌクレオシドを非破壊的気化し、安定した信号を得ることに成功した。[2] そこで、この手法をアデニンヌクレオシドに応用し、非破壊的気化および中性分子高次クラスターの安定生成を試みた。また、赤外-紫外二重共鳴分光法(IR-UV)と *ab initio* 非調和振動計算を駆使し、この二量体にみられる安定構造の決定を行った。

**[手法]** 市販の Ado と化学合成した N6,N6-ジメチルアデノシン [DMAdo, 図 1(b)] を対象に、レーザー脱離-超音速ジェット冷却法を用い、分子を孤立気相化させた。冷えた試料気体に対して、二光子共鳴イオン化法(R2PI)により電子スペクトルを測定し、更に IR-UV により赤外振動スペクトルの測定を行った。また Gaussian09 を用いた理論計算により、様々なコンフォマーの安定構造と振動数を計算した。M06-2X/6-31G(d,p)レベルで構造最適化を行い、相対エネルギー5kcal/mol 以内の安定構造を選別した。これらの構造については、M06-2X/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化および調和振動計算を行った。更に最安定のコンフォマーについては、Yagi らの開発した SINDO を用い、擬縮退摂動論による非調和振動計算を行った。[3]

**[結果]** アデニンヌクレオシドの非破壊的気化とジメチルアミノ化による二量体の安定生成：独自のレーザー脱離法を用いた結果、図 2(a)に示すように、これまで観測されなかった Ado 二量体、三量体、更にその水和物も観測された。また脱離法の改良により脱離レーザーのパワーを大幅に下げることができたため、単量体のプロトン付加体イオン[Ado+H]<sup>+</sup>以外のフラグメントはほとんどみられなかった。しかしながら、この手法を用いても、単量体のイオン信号を観測することはできなかった。この主な原因として励起状態の寿命が短く、ナノ秒レーザーの R2PI では観測できない可能性が示唆される。

一方水溶液中の場合、アデニン塩基をジメチルアミノ化した N6,N6-ジメチルアデニンでは、分子内 CT 生成により励起寿命が長くなることが知られている。[4] そこで、この化学修飾法を用いて DMAdo 単量体イオンの観測を試みた。その結果、図 2(b)に示すように、微弱ながら単量体イオンの信号を観測した。また三量体以上の高次クラスターの生成が抑制され、二量体が最も安定に生成した。しかしながら、この単量体および二量体の電子スペクトルと赤外振動スペクトルを

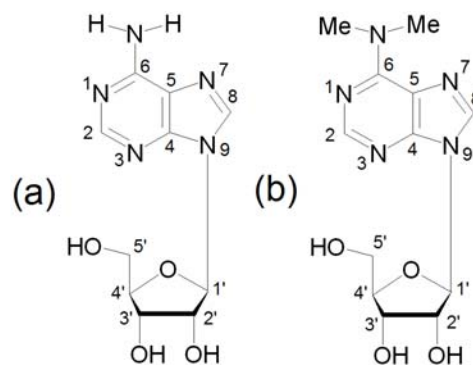


図 1. (a)Ado と(b)DMAdo の構造。

比較したところ、両者のスペクトルは一致することから、この単量体イオンの信号は二量体由来であることが明らかとなった。このことは DMAdo 二量体が特異的に安定であり、単量体生成を抑制している可能性を強く示唆している。

**赤外振動スペクトルと非調和振動計算：** 図 3(a)に DMAdo 二量体の赤外振動スペクトルを示す。理論計算の結果、図 3 中に示した塩基間のスタッキング相互作用と糖間の水素結合を持つ構造が特異的に安定であり、他の構造は 2kcal/mol 以上不安定となった。しかし、実験的に得られたスペクトルはブロードであるため、従来の調和振動計算によるこのような高次塩基対構造のより詳細な議論は困難である。

そこで、この特異的な安定構造について非調和振動計算を行った。ただし計算負荷を軽減するためジメチル基のない Ado 二量体について計算し、その結果を図 3(b)に示した。計算された振動スペクトルは、実験で観測された 3 つのピーク ( $3554\text{cm}^{-1}$ 、 $3309\text{cm}^{-1}$ 、 $3063\text{cm}^{-1}$ ) に比べやや高波数にシフトしているものの、強度分布を非常に良く再現している。この構造は、分子間水素結合に対し垂直方向に C2 対称軸を持つため、観測されたこれらのピークは、糖 OH 伸縮振動の対称あるいは反対称的結合の一方に帰属される。このように非調和振動計算を用いることで、高次水素結合ネットワーク構造を定量的に評価することが可能となった。

更にこの計算結果は、 $3400\text{cm}^{-1}$  以下にみられるブロードな構造も良く再現した。従って、このブロードニングには、糖 2'-OH の変角振動の倍音とその水素伸縮振動の基音との 2:1 共鳴(フェルミ共鳴)が大きく寄与することが分かる。また糖を含む Ado 二量体の場合、糖の低振動モードと塩基の変角振動の結合音が 2'-OH 伸縮振動の基音と共鳴するという 3:1 共鳴も重要であることが明らかとなった。このことは、糖の構造が柔軟であるため、低振動モードとの結合音が生じやすいことを意味している。

以上本研究により、アデニンヌクレオシド二量体のような糖の水素結合が関与した高次スタッキング構造を、非調和振動計算で詳細に議論できることが明らかとなった。

[文献] [1] E. Nir, M.S. de Vries, *J. Mass Spectrometry*, 2002, **219**, 133. [2] H. Asami, M. Tsukamoto, Y. Hayakawa, H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 13918. [3] K. Yagi, S. Hirata, K. Hirao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10**, 1781. [4] N. K. Schwab, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5229.

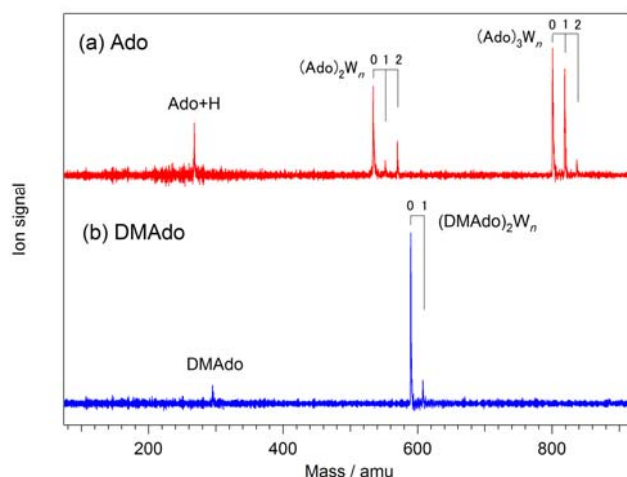


図 2. R2PI による TOF-mass スペクトル. (a)Ado. (b)DMAdo.

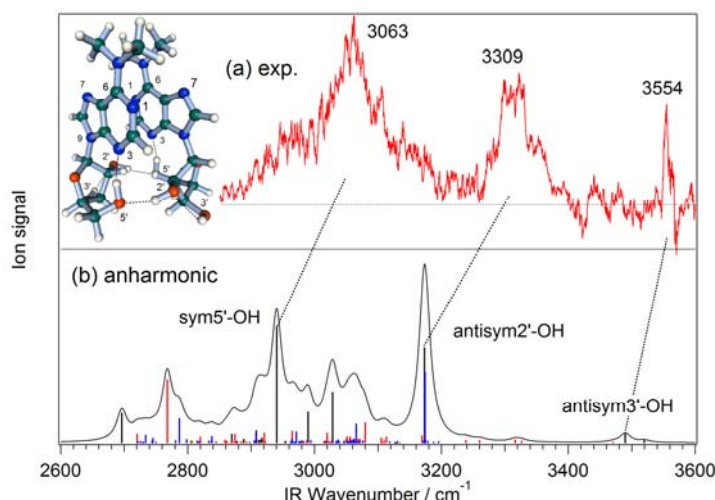


図 3. DMAdo 二量体の赤外振動スペクトルと非調和計算. DMAdo の(a) 実験値と、(b) 非調和計算の振動数を基音は黒、2:1 共鳴は赤、3:1 共鳴は青で示し、図中には帰属された構造図を示した。また糖 OH の対称、反対称 (sym、antisym)伸縮振動の基音に相当するピークを破線で帰属した。

## ピコ秒時間分解赤外分光によるアセトアニリド-水クラスターの イオン化誘起異性化反応の実時間観測

(東工大・院理工<sup>1</sup>, 東工大・資源研<sup>2</sup>, Institut für Optik und Atomare Physik・Technische Universität Berlin<sup>3</sup>, 青学大・理工<sup>4</sup>) ○田辺 亘平<sup>1</sup>, 宮崎 充彦<sup>2</sup>, Schmies Matthias<sup>3</sup>, Patzer Alexander<sup>3</sup>, Dopfer Otto<sup>3</sup>, 鈴木 正<sup>4</sup>, 藤井 正明<sup>2</sup>

**[序]** 気相溶媒和クラスターはミクロな溶液の部分系と考えられ、溶媒和や溶媒効果を分子論的にアプローチする上で優れた系である。特に、最も一般的な溶媒である水分子を溶媒とした様々な水合クラスターに関して、水素結合を中心とするその水和構造の研究が広く行われてきた。しかし、大部分の研究は水クラスターの最安定構造のみに焦点を当てた研究であり、その水和構造のダイナミクスを研究した例はきわめて限られている[1-4]。

最近Sakotaらはアセトアニリド-水クラスター(AA-W)のイオン化に伴うクラスター内水分子移動反応を報告した。彼らはAA-Wの中性及びカチオン状態のIR dipスペクトルを測定し、さらに量子化学計算から得られた安定構造及び振動スペクトルを比較することで、クラスター構造を決定した。その結果、図1に示すようにAA-WにはNH基に水分子が結合した構造(AA(NH)-W)とCO基に水分子が結合した構造(AA(CO)-W)の二つの構造が中性状態で存在する事が示された。さらに、どちらの異性体の電子遷移を経由して得られたカチオンでも[AA(NH)-W]<sup>+</sup>に帰属されるIR dipスペクトルが得られた。このため、彼らは図2に示すようにAA(CO)-Wはイオン化に伴って水分子がCO基からNH基へクラスター内で移動し、[AA(NH)-W]<sup>+</sup>の構造に変化すると結論した。この結論は十分な妥当性を有すると考えられるが、一方水和構造のダイナミクスに関しては構造変化の始状態と終状態しか観測されていないため、反応の中間状態について分明では無い。また、その構造変化の速度や反応経路については実験からの情報が全く無い。そこで我々はAA-Wにピコ秒時間分解赤外分光法を適用し、水分子の再配向がイオン化によって誘起される事を直接実験から検証することを試みた。さらに水クラスターの構造変化の反応速度や反応経路に関して議論する。

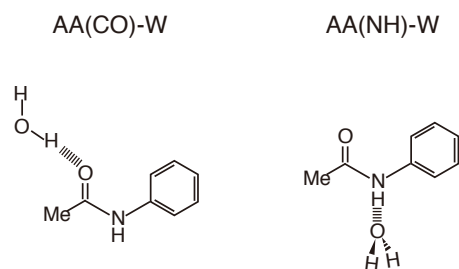


図1 AA-Wの中性状態の2つの安定構造

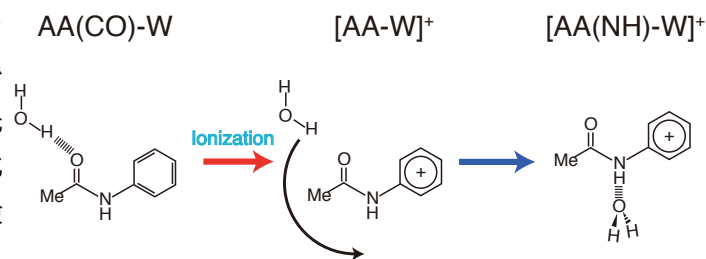


図2 AA-Wのイオン化誘起異性化反応

**[実験]** 図3に実験で用いたピコ秒時間分解分光法の励起スキームを示す。超音速ジェット中に生成したAA(CO)-Wクラスターの0-0電子遷移に( $\nu_{uv}$ )の波長を固定し、1波長2光子イオン化によりイオン化後、飛行時間型質量分析器を用いて質量選別し検出し、そのイオン量をモニターしておく。イオン化

光から  $\Delta t$  psの遅延時間後にピコ秒IRレーザー( $\nu_{IR}$ )を導入し波長掃引すると、 $\nu_{IR}$ の振動数がカチオンクラスター([AA-W]<sup>+</sup>)の振動準位に共鳴した時にクラスターの解離が生じるため、モニターしているイオン量が減少(dip)する。そして、この遅延時間を変化させる事によって、イオン化からの構造変化に対するピコ秒時間分解赤外スペクトルを得ることができる。なお、装置分解能は3.2 psであった。

**【結果・考察】** 図4にAA(CO)-Wの0-0電子遷移を經由してイオン化した際に得られたピコ秒時間分解赤外スペクトルを示す。負の遅延時間はイオン化よりも前の中性クラスターのピコ秒赤外スペクトルに対応している。Sakotaらの結果によると、中性のAA(CO)-Wの赤外スペクトルでは3470 cm<sup>-1</sup>に free NH伸縮振動が、3492 cm<sup>-1</sup>にH-bonded OH伸縮振動が観測され、カチオンクラスターの赤外スペクトルでは3171 cm<sup>-1</sup>にブロードな吸収を持ったH-bonded NH伸縮振動が現れる。従って、(1)の振動バンドをNH基に水分子が結合していないH-bonded OH伸縮振動に、(2)のブロードな振動バンドをH-bonded NH伸縮振動に帰属した。図中(1)のバンドはAA(CO)-Wのイオン化とともに消滅し、(2)のバンドはそれのイオン化後徐々に立ち上がってきて水分子のクラスター内でのCO基からNH基への移動を示している。

最も注目すべき点は、 $\Delta t=2$  psの赤外スペクトルにおいてSakotaらのナノ秒赤外スペクトルには現れない、新たな振動バンド(3)が現れている事である。この振動バンドはその振動数からAAカチオンのfree NH伸縮振動と考えられる。従って $\Delta t=2$  psにおいてCO基、NH基のどちらにも結合していない構造をもつ中間状態が観測されている事を示している。

以上のように、我々はAA-Wクラスターの異性化反応を気相における赤外スペクトルの変化として、極めて明瞭に観測することに初めて成功しイオン化が誘起する異性化反応であることを直接実証した。講演ではこれらの時間分解スペクトルの解析、及び図4中の(1)、(2)、(3)の振動バンドの時間発展に関して詳しく議論する。

参考文献

- [1]J. R. Clarkson, *et al.*, *Science* 2005, **307**, 1443
- [2]M. Gerhards, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 074320
- [3]H. M. Kim, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 2008, **128**, 041104
- [4]K. Sakota, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 626

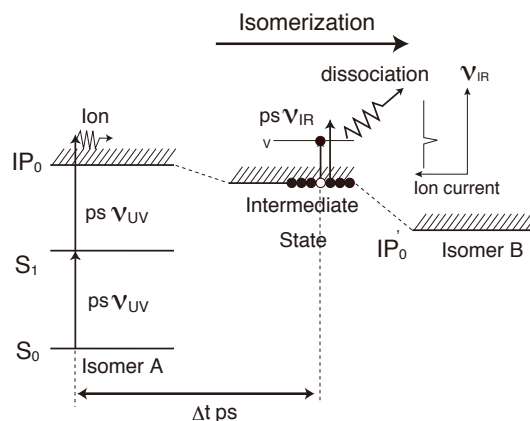


図3 ピコ秒時間分解赤外分光法

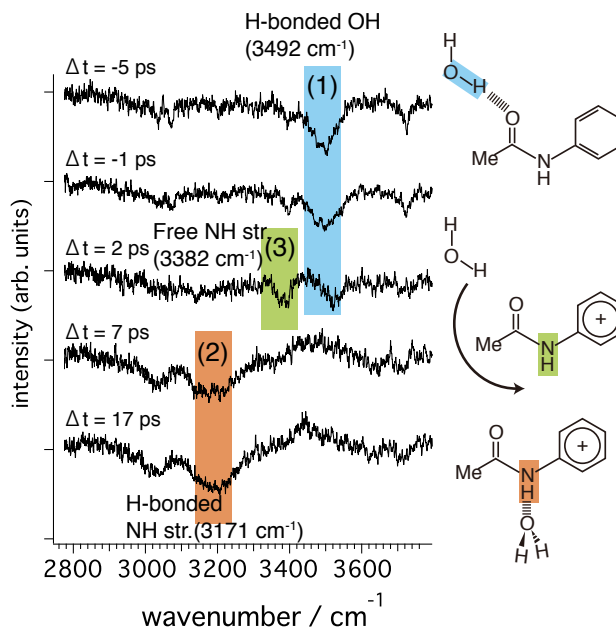


図4 AA(CO)-Wのピコ秒時間分解赤外スペクトル