

## 1P015

### 共鳴多光子イオン化法による p-tert-オクチルフェノールの電子スペクトルの観測 —安定構造の決定

(東工大資源研<sup>1</sup>, 北里大理<sup>2</sup>)

○三澤健太郎<sup>1</sup>, 君澤侑亮<sup>2</sup>, 松沢英世<sup>2</sup>, 藤井正明<sup>1</sup>

【序】近年の化学技術や化学工業の発展に伴い多数の新規化合物が合成され環境中に放出されている。その中には大気環境や生態系に深刻な影響を及ぼす化合物も存在する。このような環境負荷物質の 1 つとして内分泌かく乱物質が挙げられる。内分泌攪乱物質は人工的に合成された化合物であるが、生体内に取り込まれるとホルモンと同様の作用を示し、主に生殖機能に深刻な影響を与えると考えられている。代表的な内分泌かく乱物質の 1 つである p-tert-オクチルフェノール(図 1(a))は動物実験によりその内分泌かく乱作用が確認されており<sup>[1][2]</sup>、女性ホルモンと同様の作用により魚類をメス化させることが知られている。この原因としては、p-tert-オクチルフェノールの分子構造が女性ホルモンである 17-β-エストラジオール(図 1(b))の分子構造と類似しており、エストラジオール受容体と結合するためだと考えられている。しかし、p-tert-オクチルフェノールは長鎖のアルキル基を持ち分子構造がフレキシブルであるため、17-β-エストラジオールとの構造の類似点は一見ただけでは分からない。そこで本研究では共鳴多光子イオン化法などの分光学的手法を用いて、p-tert-オクチルフェノール分子構造を決定し、17-β-エストラジオールの構造と比較することでその類似性を見出し内分泌かく乱物質の機能解明を目指す。

【実験及び計算】サンプルホルダーに詰めた p-tert-オクチルフェノールを約 80℃に加熱し大気圧の空気とともに直径 100 μm のピンホールから真空チャンバー内に連続的に導入した。Nd:YAG レーザーの第三高調波(355nm)励起の色素レーザーからの可視光を非線形光学結晶により紫外光とし、レンズで集光し真空チャンバー内のサンプルに照射した。レーザーイオン化で生成したイオンは飛行時間型質量分析計により質量選別して検出した。励起光の波長を掃引することによって電子スペクトルに相当する REMPI スペクトルを得た。量子化学計算は Gaussian 09 によって行い、各分子およびクラスターの基底状態の構造と振動数計算には B3LYP/6-311G(d,p)を、励起状態の構造および振動数計算には CIS/6-31G を用いた。

【結果と考察】はじめに p-tert-オクチルフェノールの共鳴多光子イオン化スペクトルを測定した。図 2 に 35390cm<sup>-1</sup> から 35700cm<sup>-1</sup> の範囲のスペクトルを示す。35399cm<sup>-1</sup> と 35433cm<sup>-1</sup> に約 30cm<sup>-1</sup> の間隔で 2 本の強いピークが観測された。この他にも多くのピーク

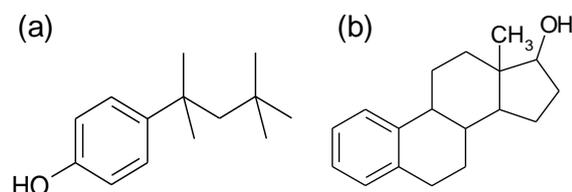


図1. (a)p-tert-オクチルフェノール、  
(b) 17-β-エストラジオールの構造

が観測され、ほぼ全てのピークが約  $30\text{cm}^{-1}$  間隔の対になったピークとして帰属された(図 2)。このことと  $35399\text{cm}^{-1}$  のピークより低波数側にピークが観測されなかったことから、 $35399\text{cm}^{-1}$  と  $35433\text{cm}^{-1}$  のピークをそれぞれ構造のよく似たコンフォマーの 0-0 バンドと帰属した。また、その他に観測された

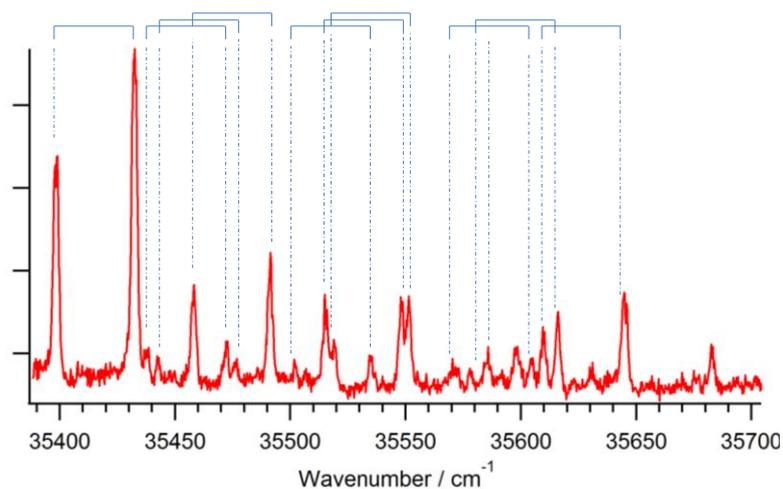


図2. p-tert-オクチルフェノールの共鳴多光子イオン化スペクトル

ピークをこれらのコンフォマーの振電バンドと帰属した。次にこれらの観測されたコンフォマーの構造を決定するために量子化学計算を行い各コンフォマーの基底状態とその安定化エネルギーを求めた。その結果を図 3 に示す。計算の結果から 6 種類の安定構造が存在し、そのうち側鎖部分の構造が全く同じでフェノールの OH 基の向きのみが異なる 2 つのコンフォマー A、A' が特異的に安定であることが分かった。そこでこの 2 つの安定なコンフォマーを共鳴多光子イオン化スペクトルで観測された 2 つのコンフォマーと帰属した。より信号強度の強い  $35433\text{cm}^{-1}$  のピークをより安定なコンフォマー A と、より信号強度の弱い  $35399\text{cm}^{-1}$  のピークをコンフォマー A' と帰属した。また、これら振電バンドの帰属をするために励起状態の構造およびその各振動モードの振動数を量子化学計算 CIS/6-31G により求めた。

p-tert-オクチルフェノールと 17- $\beta$ -エストラジオールとの構造の比較については講演にて議論する。また、p-tert-オクチルフェノール・ $\text{H}_2\text{O}$  クラスターに関しても同様の実験、解析を行ったので、この結果について併せて議論する。

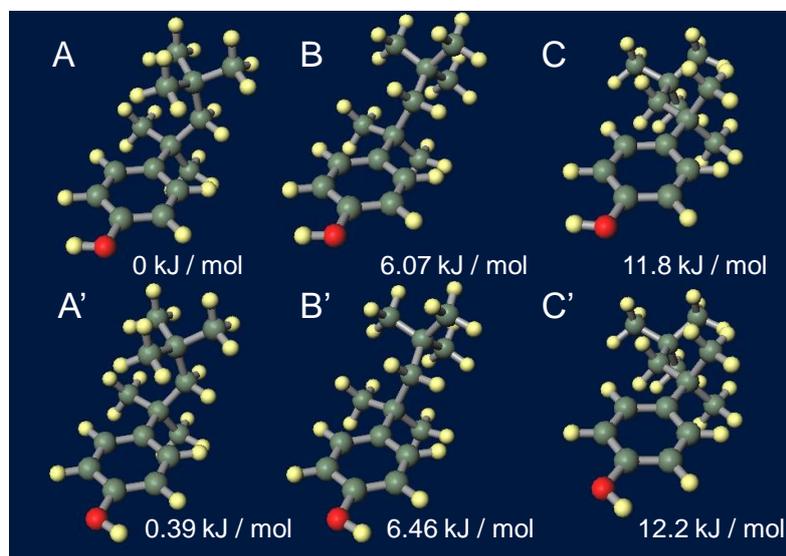


図3. p-tert-オクチルフェノールの安定構造と安定化エネルギー

【参考文献】

- [1] A. M. Soto, et al., *Environ. Health Perspect.* **92**, 167-173, (1991).
- [2] 環境省平成 14 年度第 1 回内分泌かく乱化学物質問題検討会、  
<http://www.env.go.jp/chemi/end/kento1401/index.html>