

1P014

プロトン付加トリメチルアミン-(ベンゼン)_nクラスターの赤外分光

—CH/π相互作用とカチオン/π相互作用—

(東北大・理¹, 東北大院・理²)

○河井 佑樹¹, 宍戸 龍之介², 藤井 朱鳥²

Infrared spectroscopy of protonated trimethylamine-(benzene)_n clusters : CH/π interaction and cation/π interaction

(Faculty of Science Tohoku Univ.¹, Graduate School of Science Tohoku Univ.²)

○Yuki Kawai¹, Ryunosuke Shishido², Asuka Fujii²

【序】神経伝達物質であるアセチルコリン (図1参照) は、芳香環からなるアセチルコリン受容体 (コリン作動性受容体) と結合する。その際、アセチルコリンのトリメチルアンモニウム基部分の各メチル基と芳香環のπ電子との間で安定化が生じる。この相互作用に関しては、

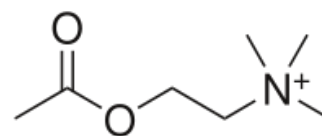


図1 アセチルコリン

静電相互作用が増強された (活性化した) CH/π相互作用と見なす意

見と、カチオン/π相互作用とする意見があり、現在まで意見の一致を見てはいない^{(1),(2)}。この相互作用はアセチルコリンの関わる信号伝達機構の本質であり、その解明は信号伝達機構の化学モデル構築に非常に重要である。

本研究では、アセチルコリン受容体のモデルとして気相中のプロトン付加トリメチルアミン-(ベンゼン)_nクラスター TMA-H⁺-(Bz)_nに着目した。トリメチルアミン (TMA) はプロトン付加することによってトリメチルアンモニウム基に類似した構造を取る。これにベンゼン (Bz) を1分子ずつ結合させ、その赤外スペクトル変化を観測することにより、トリメチルアンモニウム基と芳香環の間に働く相互作用の解明が出来るものと考えた。赤外光解離分光によりTMA-H⁺-(Bz)_nクラスターのサイズ選別赤外スペクトルを測定し、さらに量子化学計算による結果との比較を行い、分子間構造と相互作用の解析を行った。

【実験と理論計算】TMA-H⁺-(Bz)_nクラスターは、サンプルを含むアルゴンキャリアガス (~5 atm) の超音速ジェット噴流に対するパルス放電 (電圧: ~500 V) で生成させた。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象とするクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光 (2400-3800 cm⁻¹) を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。また、クラスターの構造最適化、赤外スペクトルシミュレーション、そしてNBO解析をM06-2X/6-31+G(d)レベルで行った。

【結果と考察】図2にTMA-H⁺-(Bz)_nの赤外スペクトルの観測結果を示す。3170 cm⁻¹付近のバンドは、一つめのベンゼン分子とπ水素結合したN-H⁺伸縮振動である。このバンドはクラスターのサイズ (ベンゼン分子数) が増えるに連れて高波数シフトし、相対強度が減少する。これはサイズ増大とともに部分電荷がベンゼンに溶媒和されたメチル基に移動し、N-H⁺のπ水素結合が弱くなるためであると考えら

れる。また、赤外スペクトル中に見られる 3000-3100 cm^{-1} のいくつかのシャープなバンド (赤い点線) はベンゼンのCH伸縮振動であり、中性ベンゼン分子のそれと良く一致する⁽³⁾⁻⁽⁴⁾。このバンドはサイズ増大と共に数が増え、強度も大きくなっている。しかしながらバンド位置に関してはサイズが増大してもシフトが見られない。さらに赤外スペクトルには2760 cm^{-1} 付近 (グレーの点線) にも強度の小さいバンドが観測された。量子化学計算による振動数計算ではこの付近にバンドは無く、帰属の可能性としてN-H⁺変角振動の2倍音が挙げられる。

TMAのメチル基のCH伸縮振動は3000 cm^{-1} 付近に予想されるが、該当するバンドは実測スペクトルに現れていない。量子化学計算では各メチル基に一つずつベンゼンが付着する構造が最安定となるが、ベンゼンが付着してもメチル基のCH伸縮振動の赤外強度は極めて小さく、サイズによる変化が全く見られない。もし、活性化したCH/ π 相互作用がメチル基と芳香環との相互作用の主因であれば、メチル基のCH伸縮振動バンドが相互作用の水素結合類似性からシフトと強度増大を示すはずである⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾。これらのバンドに相互作用による顕著な影響が見られないことから、トリメチルアンモニウム基と芳香環 π 電子との相互作用はカチオン/ π 相互作用と見なす方がより妥当であると結論した。

さらに、TMA-H⁺-(Bz)_n n = 1-3は赤外励起によるフラグメントチャンネルがベンゼン1分子の脱離(-(Bz)₁)であるが、TMA-H⁺-(Bz)₄においてはベンゼン2分子の脱離(-(Bz)₂)も同時に観測され、モニターする解離チャンネルにより赤外スペクトルが異なった (図2、(d)と(e)参照)。図2(d)に示した-(Bz)₂チャンネルによる結果では3170 cm^{-1} 付近にN-H⁺伸縮振動が観測されているが、(e)に示した-(Bz)₁チャンネルによるスペクトルではこのバンドが消失する。この結果から、n = 4におけるベンゼン (1分子) とH⁺TMAの結合エネルギーは18.8 kJ/molと見積もることが出来た。発表ではNBO解析の結果も示し、このクラスターのアセチルコリンモデル系としての妥当性について議論する予定である。

【参考文献】

- (1) Dennis A. Dougherty, David A. Stauffer, *Science* **250**, 1558 (1990).
- (2) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction*, Wiley-VHC, New York, 1998.
- (3) R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **89**, 5362 (1998).
- (4) B. Bandyopadhyay, T. C. Cheng, S. E. Wheeler, M.A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7065 (2012).
- (5) So-ichi Morita, Asuka Fujii, Naohiko Mikami, Seiji Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10583 (2006).
- (6) Asuka Fujii, So-ichi Morita, Mitsuhiko Miyazaki, Takayuki Ebata, Naohiko Mikami, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2652 (2004).

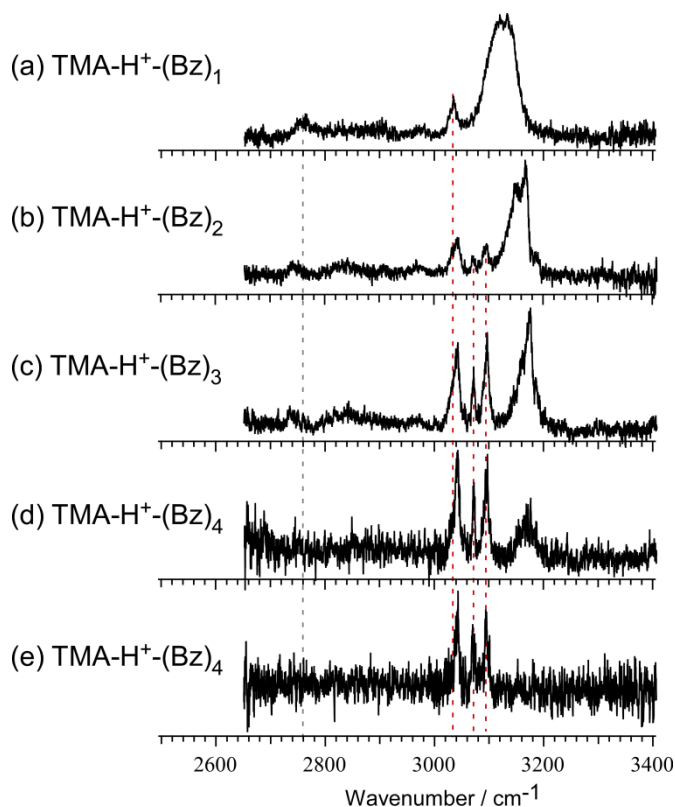


図2 TMA-H⁺-(Bz)_n クラスターの赤外スペクトル。(a)-(c),(e)のフラグメントチャンネルは-(Bz)₁、(d)は-(Bz)₂。