

# クラウンエーテルの金属イオン包接に対する 溶媒効果の研究

(広大院理\*, ローザンヌ連邦工科大学\*\*)

○井口佳哉\*, 江幡孝之\*, T. R. Rizzo\*\*

【序】溶液中においてクラウンエーテル(CE)は金属イオン選択性を示す事が知られている。この選択性は、CEと金属イオンのサイズの適合に加え、溶媒和によって支配されていることが理論的に示唆されている (Glendening et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10657)。我々はこれまでに金属イオン-CE包接錯体の気相極低温紫外スペクトルおよび赤外スペクトル測定に成功し、そのコンフォーマーの数と構造を決定してきた (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12256; Inokuchi et al., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 4057)。本研究では、水、メタノールにより溶媒和された金属イオン-CE包接錯体について同様の実験を行い、包接錯体に対する溶媒和とCEのイオン選択性の間の関係について考察した (Inokuchi et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 1815)。

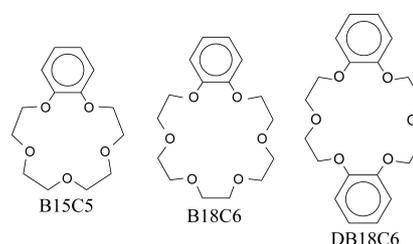


図1 使用したCE

【実験】実験は、四重極質量分析計と極低温冷却22極子イオントラップのタンデム型質量分析計により行った。本研究ではCEとして benzo-15-crown-5 (B15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)を用いた (図1)。溶媒和された金属イオン-CE包接錯体をエレクトロスプレーにより生成させ、目的のサイズの錯体のみを質量選別後、極低温イオントラップにて冷却 (~10 K) する。これに紫外レーザーを照射し、解離生成物をモニターすることにより、錯体の紫外光解離スペクトルを測定した。さらに、紫外スペクトル中の各振電バンドに対して赤外-紫外二重共鳴分光によりOH伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測し、そのスペクトルの違いから各錯体のコンフォーマー数を決定した。また、これらの錯体の構造最適化、振動解析をM05-2X/6-31+G(d)レベルで行い、実験で得られた赤外スペクトルと理論赤外スペクトルを比較することにより、コンフォーマーの構造を決定した。

## 【結果と考察】

### (1) $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$ ( $n = 1-5$ )

図2に紫外光解離スペクトルを示す。全てのサイズがシャープな振電バンドを与えていることがわかる。これらのバンドについて赤外-紫外二重共鳴スペクトルを測定し、コンフォーマー数とその構造を決定した。図3に  $n = 3$  錯体のOH伸縮振動の赤外-紫外二重共鳴スペクトル (赤) と計算スペクトル

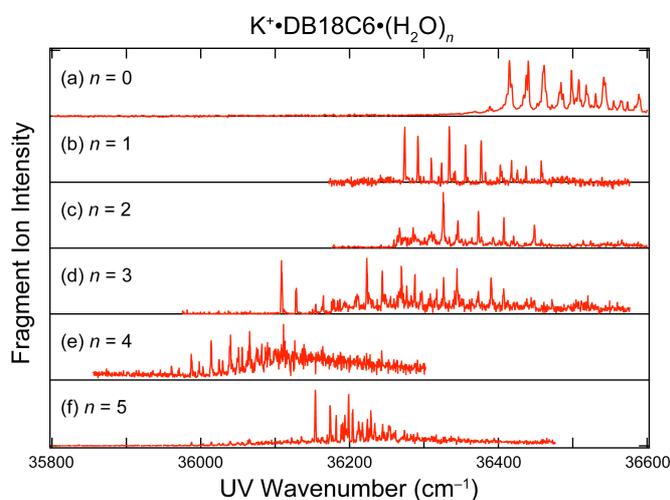


図2  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$  の紫外光解離スペクトル

ル（青）を示す。この結果から、 $n = 3$  錯体では少なくとも 2 種類のコンフォーマーが存在することがわかる。それに対し、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  の  $n = 3$  錯体は一種類のコンフォーマーしか存在しなかった。DB18C6 は  $K^+$  とサイズが適合しており、DB18C6 のキャビティにぴったり収まる。 $K^+$  はキャビティでシールドされるため、水分子は  $K^+$  に対し非常に安定な特定の溶媒和サイトを見つけることが難しく、複数のコンフォーマーを生じていると考えられる。それに対し、 $Rb^+$ 、 $Cs^+$  イオンは  $K^+$  よりイオン半径が大きいためにキャビティからはみ出てしまう。そのため、水分子は  $Rb^+$ 、 $Cs^+$  と直接結合することができ、安定な一つのコンフォーマーのみを形成すると解釈できる。

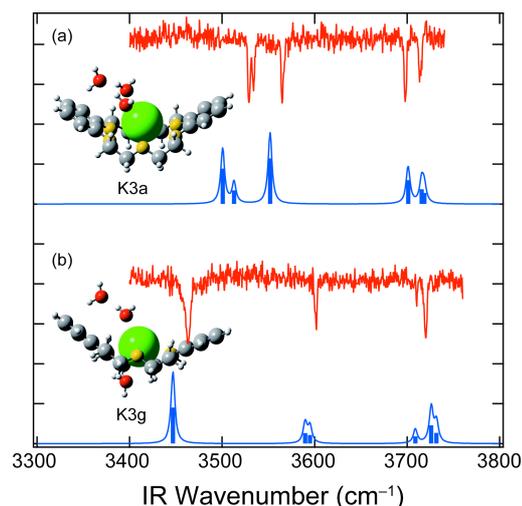


図 3  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_3$  の赤外スペクトル

(2)  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Mn$ ;  $CE = B15C5$  and  $B18C6$ ;  $L = H_2O$  and  $CH_3OH$ )

同様の実験を、CE と 2 価金属イオンの水あるいはメタノール溶媒和錯体 ( $M^{2+} \cdot CE \cdot L$ ) に対して行った。表 1 に本実験で決定した各錯体のコンフォーマー数を示す。 $H_2O$ 、 $CH_3OH$  のいずれの場合でも、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  で B18C6 錯体の方が B15C5 錯体よりもコンフォーマー数が多い。これは、B15C5 はこれらのイオンよりもキャビティ径が小さくイオンがはみ出てしまうために、溶媒和が起こったときに特定の 1 つないし 2 つのコンフォーマーのみが安定になるためであると考えられる。一方、 $Ba^{2+}$  については、B18C6 錯体の方が B15C5 より多いという明確な傾向は見られない。これは、 $Ba^{2+}$  に対しては B18C6 でもキャビティ径が小さく、イオンがキャビティからはみ出てしまっているためであると考えることができる。

表 1  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  のコンフォーマー数

L	H <sub>2</sub> O		CH <sub>3</sub> OH		ion radii (Å)
	B15C5	B18C6	B15C5	B18C6	
Ca <sup>2+</sup>	1	3	1	3	1.14
Sr <sup>2+</sup>	2	3	2	5	1.32
Ba <sup>2+</sup>	2	1	1	2	1.49
Mn <sup>2+</sup>	1	2	1	3	0.97

cf. Na<sup>+</sup> (1.16 Å), K<sup>+</sup> (1.52 Å), Rb<sup>+</sup> (1.66 Å), Cs<sup>+</sup> (1.81 Å)

【まとめ】  $K^+ \cdot DB18C6 \cdot (H_2O)_n$  と  $M^{2+} \cdot CE \cdot L$  の結果を総合すると、CE のキャビティとイオンのサイズが適合している場合では、していない場合に比べて溶媒まで含めたコンフォーマーの数が多い傾向があることがわかる。コンフォーマーの数が多いということは、CE による金属イオンの取り込み方が多いことを示唆しており、サイズマッチングが良い系ではエントロピー的な観点からもそのイオン選択性を増大させることになると解釈できる。

プロトン移動型  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  ( $n > 6$ )における NH 振動構造の解析  
(東北大院・理<sup>1</sup> 台湾大学・理<sup>2</sup>)

○堅田 真守<sup>1</sup>, 何 坤霖<sup>1,2</sup>, 宍戸 龍之介<sup>1</sup>, 藤井 朱鳥<sup>1</sup>

The analysis of NH stretching bands of intra-cluster proton-transferred  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{n > 6}$   
(Tohoku Univ.<sup>1</sup>, National Taiwan Univ.<sup>2</sup>)

○Marusu Katada<sup>1</sup>, Kun-lin Ho<sup>1,2</sup>, Ryunosuke Shishido<sup>1</sup>, Asuka Fujii<sup>1</sup>

【序】高いプロトン親和力(854kJ/mol)を持つアンモニアを溶媒とした気相クラスター内プロトン移動(PT)や水素移動 (HT) の研究は長年に渡り行われてきた。中でもフェノール-アンモニアクラスター( $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ )の PT 研究は基底状態(GS)における酸塩基反応のプロトタイプとして注目を集めてきた。近年、宮崎らは中赤外領域におけるフェノラトアニオン( $\text{PhO}^-$ )由来の ring breathing 振動( $\nu_{12}$ )と CH 変角振動( $\nu_{9a}$ )の観測を行い、 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ における GSPT が  $n \geq 6$  で起きていることを証明した [1]。  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ のアンモニア部の水素結合ネットワークは GSPT により大きく変化することが予想される。しかし宮崎らは、クラスター内 GSPT にも拘らず、NH 伸縮領域における振動構造にはほとんど変化が見られないことを報告しており、NH 振動構造の詳しい解析は行なっていない。

我々は最近、中性アンモニアクラスター( $\text{NH}_3$ )<sub>n</sub>とプロトン付加アンモニアクラスター ( $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ ) の NH 伸縮領域におけるサイズ選別赤外スペクトル( $n=5-100$ )を測定し、 $n \leq 20$ のサイズ領域で両クラスターの水素結合ネットワークには大きな違いがあり、それがスペクトルに強く反映されることを明らかにした [2]。GSPT が起こった  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ 内のアンモニア部は  $\text{H}^+$ がアンモニア部に移動するため、単純には  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ と似た水素結合ネットワークを構成すると考えられる。そこで( $\text{NH}_3$ )<sub>10</sub>,  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$ ,  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$ の NH 伸縮領域における振動構造を比較した(図 1)。3100–3300 $\text{cm}^{-1}$  に出現するバンドは $\nu_1$  振動(対称伸縮振動)及びそれとフェルミ共鳴している  $2\nu_4$ (変角振動の倍音) [3]に帰属され、3300–3450 $\text{cm}^{-1}$  のバンドは $\nu_3$  振動(非対称伸縮振動)に帰属される。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$ のスペクトルでは明らかに $\nu_3$  バンドの強度が $\nu_1$  バンドより強い。この強度パターンは、PT 後にも関わらず、中性( $\text{NH}_3$ )<sub>10</sub>に良く類似しており、強度比が逆転する  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ とは大きく異なることがわかる。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の NH 振動構造が何故このような化学的直観に反する強度パターンを示すのか、その原因は明らかではない。そこで本研究では量子化学計算により  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ における NH 振動構造の解析を行い、PT 前後で NH 振動構造に変化が起こらない原因を考察した。

【実験】  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルをイオン化検出赤外-紫外 2 重共鳴分光法により測定した。 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ のイオン化に伴う解離を抑制するため、ブロードな  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$  電子遷移を 279nm の紫外光で励起した後、460nm の可視光によりイオン化した。赤外光は YAG レーザー光の 2 倍

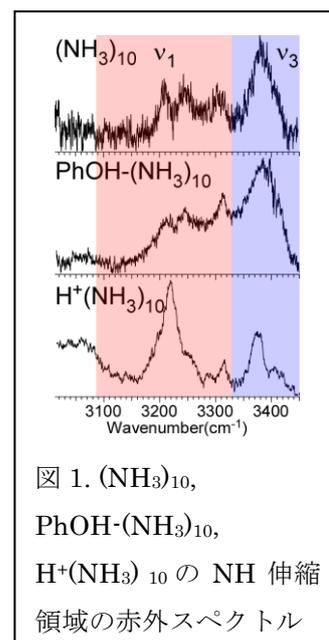


図 1. ( $\text{NH}_3$ )<sub>10</sub>,  
 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_{10}$ ,  
 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_{10}$  の NH 伸縮  
領域の赤外スペクトル

波と色素レーザー光(DCM)の差周波によって発生させた。 $(\text{NH}_3)_n$ 及び $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ の赤外スペクトルはそれぞれ赤外-紫外 2 重共鳴分光法、赤外解離分光法により測定した [2]。

【量子化学計算】PT 型  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  の安定構造を探索するために、まず経験ポテンシャル OPLS-AA を用いてレプリカ交換分子動力学法(REMD)により初期構造の探索を行い、DFT 法 ( $\omega\text{B97X-D/6-31+G(d,p)}$ )によって非 PT 型  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  の安定構造を求めた。次に非 PT 型の O-H 核間距離のみを徐々に伸ばし、各核間距離において構造最適化を行ない、PT 型の安定構造を求めた。各安定構造のエネルギーはさらに MP2/6-31+G(d)レベルのシングルポイント計算により評価し、最安定構造を決定した。また NBO 計算も MP2/6-31+G(d)を用いた。また非調和振動数計算は(second-order vibrational perturbation) VPT2 法を用いて B3LYP/6-31+G(d)によりそれぞれ得た。

【結果と考察】今回新たに測定したサイズ選別  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  ( $n = 6 - 20$ ) の NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを図 2 に示す。スペクトルにはイオン化検出時の解離に起因する  $0 \leq \Delta n \leq \sim 3$  程度のサイズ不確実性がある。全てのサイズにおいて、 $3000 - 3300 \text{ cm}^{-1}$  付近には  $\nu_1$  振動(及び  $2\nu_4$  振動)、 $3400 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\nu_3$  振動が観測された。観測されたスペクトルは宮崎らの報告によるスペクトルをほぼ再現している。NH 振動構造において  $\nu_1$  バンドの相対強度が抑制される原因としてアンモニア分子による環状水素結合ネットワークの形成が考えられる。PT が起きた  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  では  $\text{PhO}^-$  の電荷にアンモニウムイオン及びアンモニア分子が電荷-双極子相互作用によって引き付けられ、中性  $(\text{NH}_3)_n$  に見られるような多環状構造(図.3)を形成する。この水素結合構造は同サイズの  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$  に見られる放射直線状の水素結合構造とは明らかに異なる。更に NBO 計算により  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  の電荷分布を考察した。比較対象として計算した  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_9$  のアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )部では電荷が 4 つの H に非局在化しているのに対し、 $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_9$  の  $\text{NH}_4^+$  部においては  $\text{PhO}^-$  に近接しているプロトンの負電荷の影響のために他の  $\text{NH}_4^+$  部の H 原子に比べて高い( $\sim 0.06$ )正電荷を持っていることが分かった。 $\text{NH}_4^+$  部の直接  $\text{PhO}^-$  に結合していない NH の振動とアンモニア分子の  $\nu_1$  振動がカップリングを起こした結果、 $\nu_1$  バンドの強度が  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  の領域に現れるブロードなバンドを含む波長範囲に分配され、 $\nu_1$  バンドの相対強度を見かけ上更に抑制していると解釈した。

#### 【参考文献】

- [1] M. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 1522 (2013). [2] M. Katada *et al.*, *P. C. C.P* **16**, 7595 (2014). [3] C. Steinbach *et al.*, *J. Chem. Phys.* **125**, 133403 (2006).

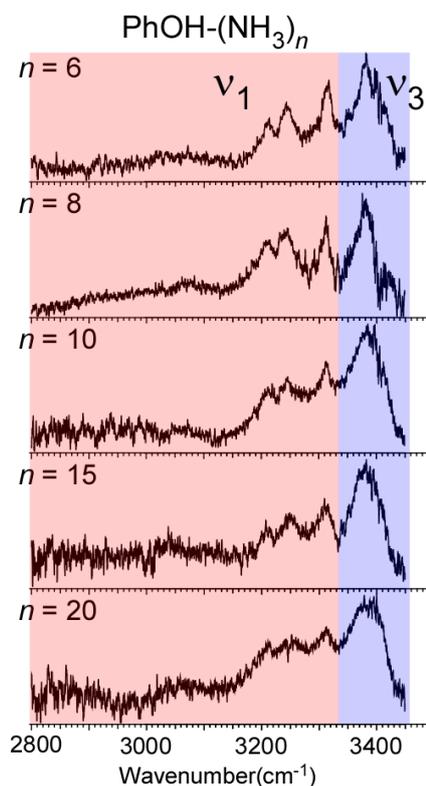


図 2.測定した  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$  ( $n = 6 - 20$ ) の赤外スペクトル

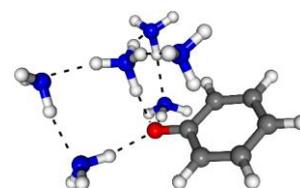


図.3 DFT 計算によって得られた  $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_6$  の水素結合ネットワーク構造

## 2A12

### 18-crown-6 との錯体形成による benzenediol の構造と励起状態寿命の制御

(広島大・院理)○森島史弥、日下良二、井口佳哉、灰野岳晴、江幡孝之

### Cold gas phase 18-crown-6·benzenediol complex: excited state lifetime elongation accompanied by structural modification.

(Hiroshima Univ.) ○Fumiya Morishima, Ryoji Kusaka, Yoshiya Inokuchi, Takeharu Haino, Takayuki Ebata

**【序論】** 包接化合物として広く知られているクラウンエーテル(CE)は、その環の大きさに対応した原子・分子・イオンと特異的に安定な錯体を形成するサイズ選択性を持った機能性分子である。これまで我々の研究室では、気相条件下で CE と中性分子との包接錯体の研究を行ってきた。例えばフェノール分子に対する CE の包接錯体におけるサイズ選択性の研究では、フェノール分子は 18-crown-6(18C6)と特異的に安定なホスト-ゲスト錯体を形成することが分かった[1]。今回我々はホスト分子を 18C6、ゲスト分子にベンゼンジオール(ヒドロキノン:HQ, レゾルシノール:RE, カテコール:CA)を選び包接錯体形成の研究を行った。その結果、各位置異性体ではホスト及びゲスト側のコンフォメーションが大きく異なり、また錯体形成によりゲスト分子の励起状態寿命にも大きな影響を与えることが明らかとなった。

**【実験】** 超音速ジェット法により生成・冷却された気体試料分子に紫外・赤外レーザーを導入し、LIF スペクトルを観測した。ベンゼンジオール・CE はそれぞれ別の試料室に封入され、加熱により独立に蒸気圧を制御し、He キャリアガスとともに背圧 4 atm で真空中にパルスとして噴出させた。これらによって得た結果を、並列して行った量子化学計算の結果と比較することで各ホスト-ゲスト錯体の安定構造の決定を行った。

#### **【結果・考察】** [ヒドロキノン:HQ]

HQ はフェノールの para-位が水酸基置換された分子である。図 1(a)上は、HQ 単体の  $S_1-S_0$  電子励起スペクトルであり、下はその条件に 18C6 ガスを混合したものである。m1, m2 は、過去の研究によりそれぞれ cis-HQ, trans-HQ に帰属されている。18C6 ガスの混合により新たに観測されたバンド 1 は、HQ-18C6 錯体由来であると帰属した。この HQ-18C6 錯体の OH 伸縮振動領域の IR スペクトルを測定したところ、これは 1:1 錯体であり、HQ がもつ 2 つの OH 基の一方のみが 18C6 と水素結合を形成していることが明らかとなった(図 2)。フェノール-18C6 (1:1)錯体の安定構造とよく

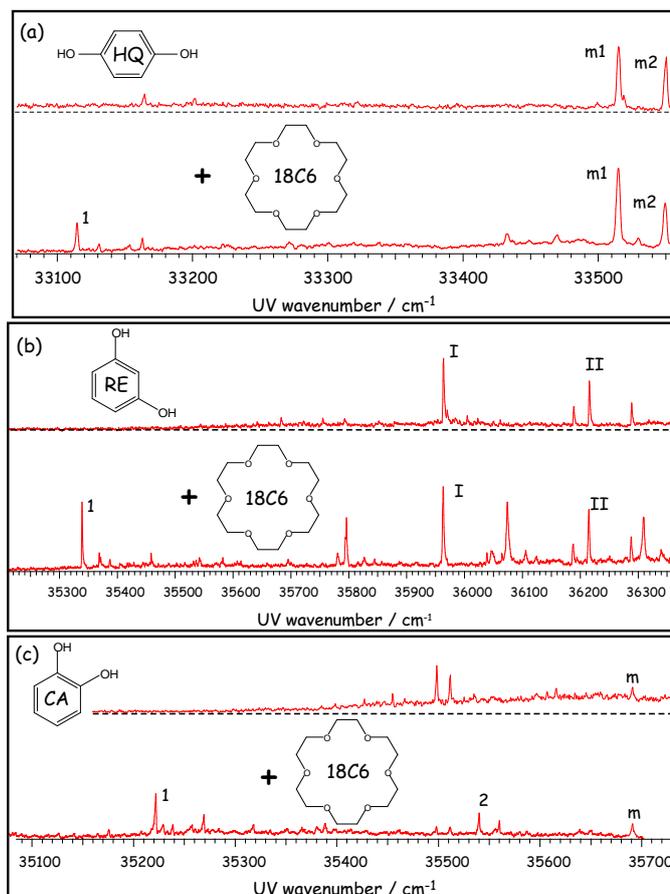


図 1 各ベンゼンジオール単体(上),  
18C6 錯体の LIF スペクトル.(下)

似ており、量子化学計算によって予想された最安定構造はこれらの実験結果をよく再現した。

**[レゾルシノール:RE]** RE はフェノールの meta-位が水酸基置換された分子である。図 1(b)(上)RE 単体と(下)RE-18C6 錯体の  $S_1$ - $S_0$  電子励起スペクトルを示す。過去の研究で、RE 単体には 3 つの可能な配向異性体があるが、極低温の超音速ジェット中ではその内 2 つのみ存在することが知られている。実際、我々も 2 つのバンド(I, II)を観測した。18C6 ガスを混合すると新たに多くの高強度なバンドを観測した。UV-UV hole-burning 法により新たに観測されたバンドの全てはバンド 1 の化学種に帰属できることが分かり、この化学種を RE-18C6 錯体であると帰属した。OH 伸縮振動領域の IR スペクトルの結果は、RE は HQ と異なり 2 つの OH 基ともが 18C6 と水素結合を形成し、安定な錯体構造となっていることを示すものであった。さらに量子化学計算との比較により、RE が 18C6 と 2 つの水素結合を形成するためには、単体では取り得なかった異性体の構造になることが明らかとなった(図 2)。この結果から、18C6 がゲスト分子の構造を強く制御する能力があることが分かった。

**[カテコール:CA]** CA はフェノールの ortho-位が水酸基置換された分子である。この分子の大きな特徴は隣接する 2 つの OH 基が分子内水素結合を形成していることである。図 1(c)で観測されたバンド m は CA 単体に帰属されるが、CA の  $S_1$  励起状態寿命が極めて短い(7 ps)ためにバンド強度は小さい。それに比べて CA-18C6 錯体に帰属されるバンド 1, 2 は強度が大きく、この結果は CA が 18C6 と錯体を形成することで励起状態寿命の伸長が起きていることを示唆しており、実際に寿命測定した結果、10.3 ns であった。OH 伸縮振動領域の IR スペクトルの結果から CA-18C6 錯体中の CA には単体状態で存在していた分子内水素結合は消滅し、新たに 2 つの分子間水素結合が形成されていることが明らかとなった(図 2)。

以上で示したように 3 つの位置異性体では、水素結合サイトである 2 つの OH 基の間の距離が異なるので、それによりそれぞれの錯体構造における水素結合様式は大きく異なることが明らかとなった。また、フェノールやベンゼンジオールは  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ )状態から近接する  $S_2$  ( $\pi\sigma^*$ )状態への乗り移りにより、無輻射過程である水素脱離反応を起こすことが知られている。しかし今回、CA 単体に比べて CA-18C6 錯体の励起状態寿命は約 1,470 倍以上長くなることが分かった。発表ではこのような、ホスト-ゲスト錯体の構造と励起状態無輻射過程の関係について詳しく述べる。

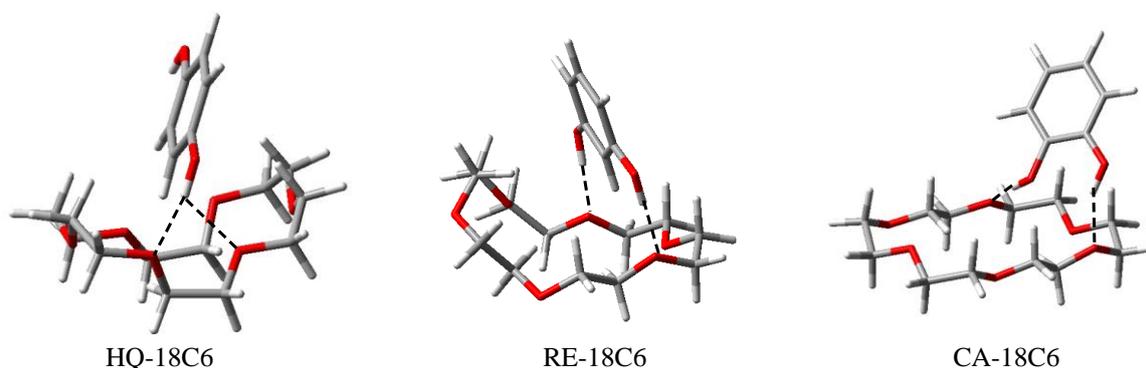


図 2(a)HQ-18C6, (b)RE-18C6, (c)CA-18C6 の最安定構造. 点線は水素結合を表す.

## 2A13

### 新規レーザー脱離超音速ジェット法によるドーパミンの気相分光 —コンフォーマー数の特異的減少—

(東工大資源研) ○藁科太一, 孫雲龍, 石内俊一, 藤井正明

Gas phase spectroscopy of dopamine by new laser desorption technique

—Specific reduction of observed conformers—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Tech.) ○Taichi Warashina, WoonYong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi, Masaaki Fujii

【序】カテコールアミンは神経伝達物質の一種であり、カテコール骨格にアミン側鎖を有する分子である。これらが神経細胞の先端から放出されて特定の受容体と結合することで神経伝達が行われる。これはしばしば「鍵と鍵穴」に例えられる分子認識過程であるが、鍵の役割を果たす神経伝達物質は複数の単結合をもつ。このため多くのコンフォメーションをとり得るが、「鍵」が様々な形をとり得てかつ十分な分子選択性をたもっている事は理解し難い。従ってこの機構を理解するためには、カテコールアミンおよび関連分子のコンフォメーションを知る必要がある。しかし、常温溶液中では様々なコンフォメーションの間を揺らいでおり精密な構造解析は困難である。一方、超音速ジェット法を用いるとコンフォメーションの揺らぎを凍結することができ、各コンフォーマーを異性体として分離観測することができる。我々はカテコールアミンおよびその関連分子に超音速ジェット法を適用し、それらのコンフォメーションを研究してきた[1-4]。ところがカテコールアミンの1つであるドーパミンは唯一レーザー分光測定がなされていない。これはドーパミンが空気酸化され易く、取り扱いが難しいためである。カテコールアミン類似体であるオクトパミンも同様の性質があるが、塩酸塩だと空気酸化されにくくなるため塩酸塩で市販されている。我々は塩酸オクトパミンにレーザー脱離法を適用すると脱離と共に脱塩酸が起こることを見出し、オクトパミンの超音速ジェット分光に成功した[4]。そこで同様の方法がドーパミンにも使えるのではないかと考え、塩酸ドーパミンにレーザー脱離・超音速ジェット法を適用し、ドーパミンのコンフォメーションを明らかにすることを試みた。

【実験】気化したドーパミンを高圧 Ar ガス(40bar)でジェット冷却し、共鳴多光子イオン化(REMPI)分光法を用いて REMPI スペクトルを測定した。REMPI スペクトルでは共存するコンフォーマーを見分けることが出来ないため、波長可変紫外レーザーをもう一本導入し、UV-UV ホールバーニング分光法を用いた。この方法ではまず1本のレーザー $\nu_P$ を REMPI スペクトル中の1つのバンドに固定し、そのイオン量をモニターしておく。そこにもう1本のレーザー $\nu_B$ を照射し、その波長を掃引するとモニターしているコンフォーマーの電子遷移がイオン量の減少として観測され、コンフォーマーを見分けることができる。また、UV-UV ホールバーニングと同じバンドをモニターしながら $\nu_B$ を赤外レーザーに換えて掃引し、特定のコンフォーマーを選択した赤外スペクトルを測定した。

【結果・考察】図2に測定した REMPI スペクトルを示す。REMPI スペクトルには多数のシャープなバンドが観測されており、複数のコンフォーマーが

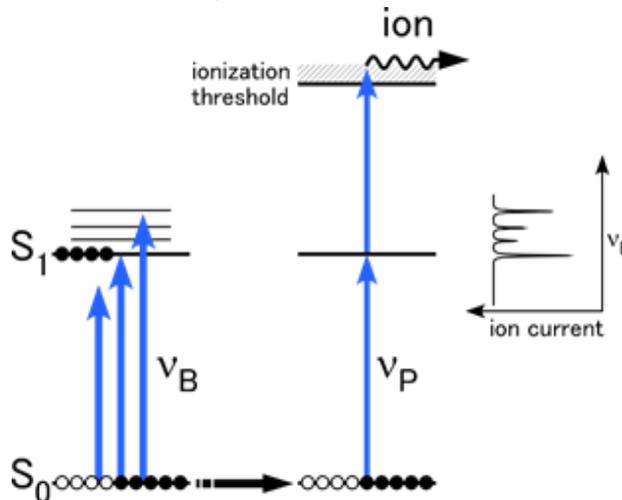


図1 REMPI およびホールバーニング分光法の原理

共存していると考えられる。そこで図2の破線のバンドA~DをそれぞれモニターしながらUV-UVホールバーニングスペクトルを測定すると、A~Dの4本の異なるスペクトルが観測された。この結果より4個のコンフォマーが共存していることが明らかになった。

これらの構造を明らかにするために、REMPI スペクトルの破線のバンドをモニターして測定した赤外スペクトルを図3に示す。2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ のバンドをアミン側鎖のCH伸縮、3000~3200 $\text{cm}^{-1}$ のバンドをベンゼン環のCH伸縮、3550~3750 $\text{cm}^{-1}$ のバンドをOH伸縮振動と帰属した。4本のスペクトルは一見、非常に類似しているがアミン側鎖のCH伸縮振動に差が見られる。バンドパターンを見ると、AとB~Dの2パターンに分けることができる。Aは2880 $\text{cm}^{-1}$ 付近に2本、2940 $\text{cm}^{-1}$ 付近に2本のバンドが観測されている

のに対して、B~Dは2850 $\text{cm}^{-1}$ 付近に1本の強いバンドが観測され、そこから100 $\text{cm}^{-1}$ 程高波数の位置に3本のバンドが観測されている。したがってドーパミンでは2種のアミン側鎖のコンフォメーションが存在していると考えられる。過去にドーパミンと同じアミン側鎖を持ち、フェノールOHを持たない分子であるフェニルエチルアミンが4種類のコンフォメーションを持つことが報告されている[5]。つまり、アミン側鎖には4種類のコンフォメーションが存在する。したがって、ドーパミンで2種のアミン側鎖コンフォメーションが観測されたということは、カテコールOH基の存在によってアミン側鎖のコンフォメーションが制限されていることを意味する。講演では量子化学計算の結果と併せた詳細な構造と他のカテコールアミンのコンフォマー数の減少についても議論する。

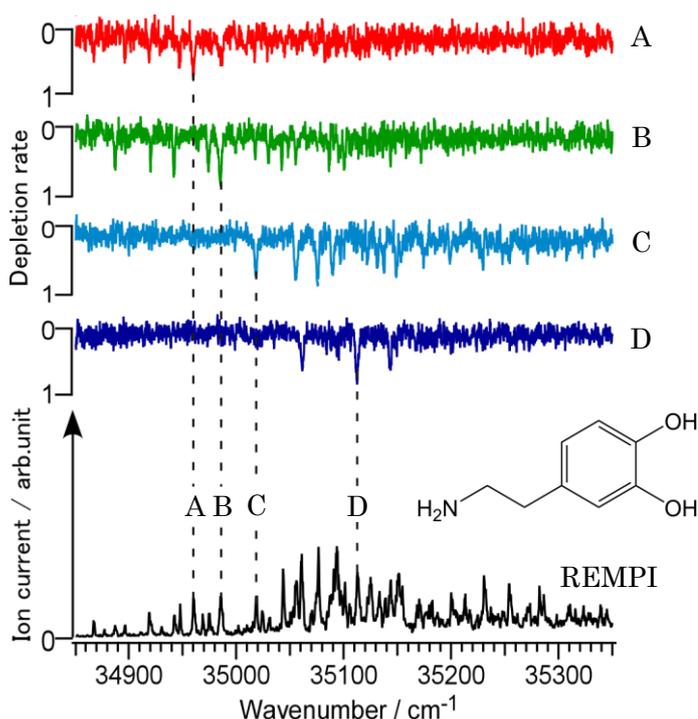


図2 ドーパミンのREMPIおよびUV-UVホールバーニングスペクトル (A~D)

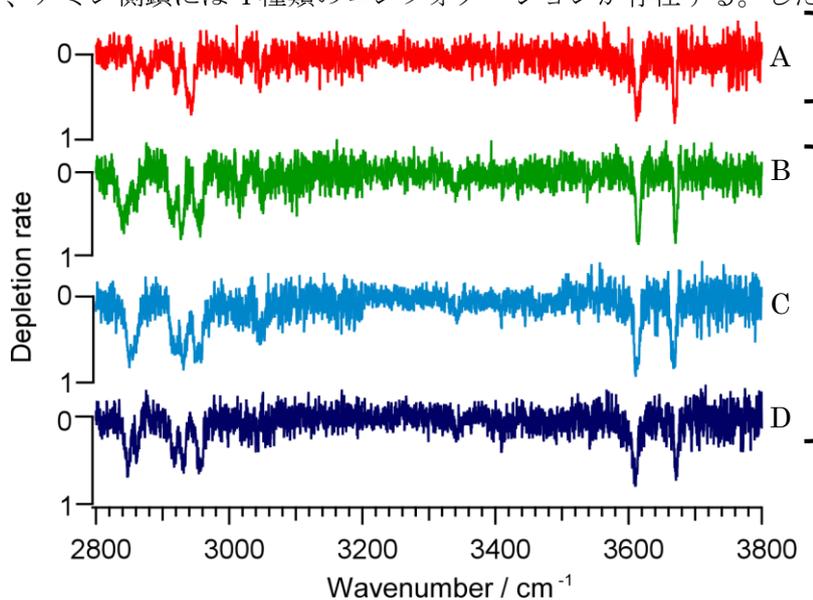


図3 ドーパミンの赤外スペクトル

- [1] *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 1130(2010) [2] *J. Phys. Chem. A*, **112**, 13463(2008) [3] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 5163(2013) [4] *Chem. Lett.* **42**(10), 1166 (2013) [5] *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2622 (1998)

## アミノピラジン水和クラスターにおける水素結合スイッチング - 3-アミノピリジンによる検討 -

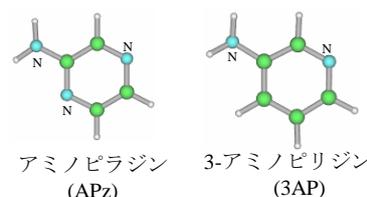
(福岡大学院・理) ○後藤裕史, 山田勇治, 仁部芳則

### Hydrated-Bond Switching in Hydrated Aminopyrazine Clusters

#### - Comparison of Hydrated 3-Aminopyridine Clusters -

(Fukuoka Univ.) ○Yuji Goto, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序論】ピリジン環やピラジン環等の含窒素複素環芳香族分子は、置換基の導入や溶媒和により近接した  $n\pi^*$  及び  $\pi\pi^*$  電子励起状態の変化を伴い、光励起後の緩和過程に様々な影響を与える。これまで、アミノ基を導入したアミノピラジン水和クラスター(APz-W<sub>n</sub> ; n=1~4)の研究を行い、2-アミノピリジン水和クラスター(2AP-W<sub>n</sub> ; n=1~3)との比較から、APz-W<sub>1,2</sub> はアミノ基からピラジン環中の 1 位の N 原子に環状構造を形成し、APz-W<sub>3,4</sub> ではアミノ基から 4 位の N 原子に環状構造を形成することが分かった。すなわち、APz-W<sub>2</sub> から W<sub>3</sub> へと水が 1 個増えると水素結合スイッチングが起きることを報告した<sup>[1]</sup>。そこで本研究では、APz と構造が類似した 3-アミノピリジン水和クラスター(3AP-W<sub>n</sub>) においても、1:3,4 の水和クラスターの構造がアミノ基からピリジン環中の N 原子への環状構造が形成されるかに注目した。これらのクラスター構造の対応と電子遷移から APz-W<sub>2</sub> から W<sub>3</sub> への水素結合スイッチングについて検討した。



【実験】超音速ジェット法により水和クラスターを生成し、電子スペクトルと赤外吸収スペクトルをレーザー誘起蛍光法(LIF法)と赤外紫外二重共鳴法(IR-Dip分光法)を用いて観測した。量子化学計算(B3LYP/6-311++G(d,p))を利用し、構造最適化と振動数計算(スケールリングファクター: 0.957)を行い、観測結果と比較した。

【結果・考察】Fig.1 に APz+H<sub>2</sub>O スペクトルを示し、過去の研究から得られた APz-W<sub>n</sub> の構造と各クラスターのオリジンバンドの位置を矢印で示している。さらに、APz-W<sub>n</sub> 各クラスターの IR-Dip スペクトルを Fig.2 に示す。以前、APz-W<sub>2~4</sub> の 3100~3200cm<sup>-1</sup> の Dip は変角振動の倍音に帰属していたが、今回これらの Dip はすべてピラジン環中の N 原子に水素結合した水の OH 伸縮振動であると再帰属した。そ

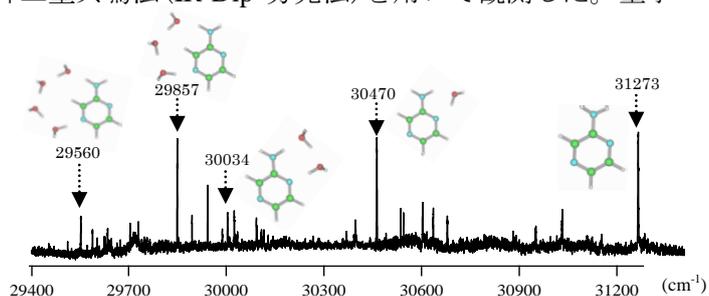


Figure 1. APz+H<sub>2</sub>O の LIF スペクトル

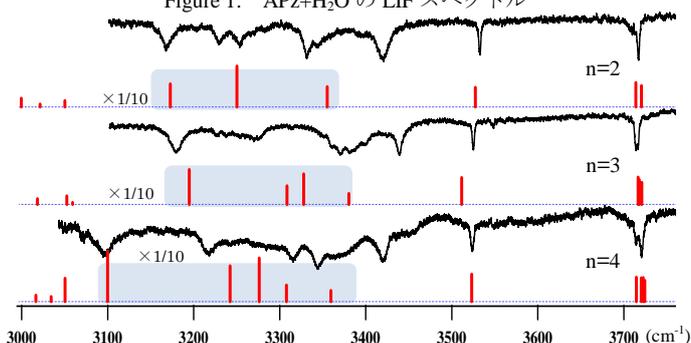


Figure 2. APz-W<sub>n</sub> ; n=2~4 の IR-Dip スペクトル

の理由としてはクラスターの成長に伴い調和振動数計算値の傾向が実験値と一致しており、また非調和計算においても同様の傾向が得られたためである。

次に、Fig.3 に 3AP+H<sub>2</sub>O の LIF スペクトルを示す。過去の研究から 33058, 32861, 32658cm<sup>-1</sup> はそれぞれ 3AP, 3AP-W1, 3AP-W2 のオリジンバンドであることが報告されており、図中にそれぞれのクラスター構造を示している。今回新たに観測された 31549, 31246cm<sup>-1</sup> のバンドを与えるクラスターの構造を調べるために IR-Dip 分光法を適用した。Fig.4 に 31549, 31246cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブして得られた IR-Dip スペクトルを示す。比較のために 3AP-W<sub>n</sub> (n=0~2) の IR-Dip スペクトルも載せた。

31549cm<sup>-1</sup> のバンドは 3AP-W3 に起因し、その構造はアミノ基からピリジン環中の N 原子に環状構造を形成するものである。また、31246cm<sup>-1</sup> のバンドは 3AP-W4 に起因し、その構造は 3AP-W3 と同様にアミノ基からピリジン環中の N 原子に環状構造を形成するものと帰属した。また、Fig.4 から 3APW2~4 のスペクトルにおいて、APz と同様に 3000~3200cm<sup>-1</sup> に Dip が観測され、ピリジン環中の N 原子に水素結合した水の OH 伸縮振動に対応していることが計算結果からも得られた。クラスターが成長するにつれ 3AP-W2~4 へと実験値、計算値ともにレッドシフトを示したことから、これらの Dip は APz の場合と同じく、変角振動の倍音ではなく水素結合した水の OH 伸縮振動に帰属した。Fig.5 に 3AP 水和クラスターの励起状態の垂直電子遷移エネルギーとその計算結果を示す。3AP の水和クラスターが成長するにつれ、ππ\* 成分がレッドシフトしていることがわかる。これは Fig.3 での LIF スペクトルで得られた電子遷移のシフト値とよく一致しており、3AP-W3,W4 の構造はアミノ基からピリジン環中の N 原子に水素結合する環状構造であることが、電子遷移シフトからも結論できた。

#### 【参考文献】

1)後藤裕史, 福田有希, 山田勇治, 仁部芳則, 第7回分子科学討論会, 京都, 2013, 2P011

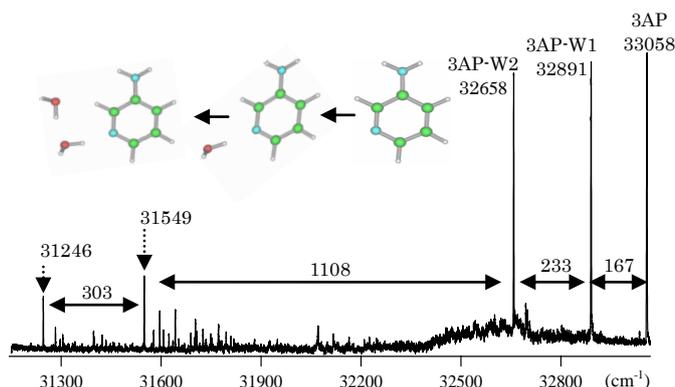


Figure 3. 3AP+H<sub>2</sub>O の LIF スペクトル

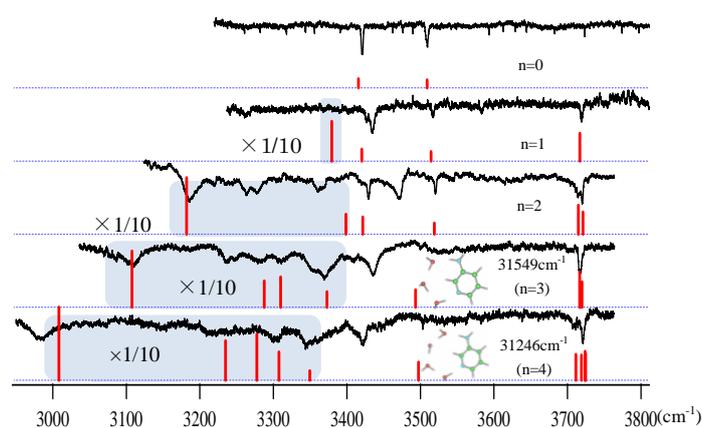


Figure 4. 3AP-W<sub>n</sub> ; n=0~4 の IR-Dip スペクトル及び 3APW3,W4 の構造

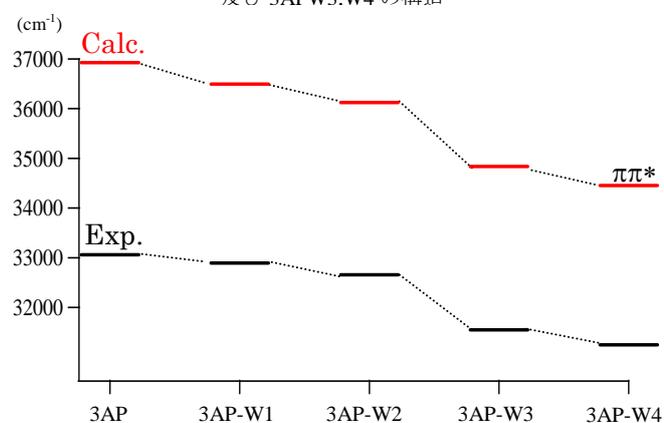


Figure 5. TD-DFT 計算による 3AP 水和クラスターの電子励起状態

Infrared spectroscopic study on the dihydrogen-bond clusters involving Si-H group  
(Kitasato Univ.) Haruki Ishikawa, Risa Inomata, Takayuki Kawasaki

【序】二水素結合は、水素原子より電気陰性度の高い原子 X によって正に分極した水素原子と水素原子より電気陰性度の低い原子 Y によって負に分極した水素原子間で  $X-H(\delta^+) \cdots H(\delta^-)-Y$  の形で形成される水素結合である。分子クラスターの赤外分光法の発達により、二水素結合のような従来観測されていなかった分子間相互作用が観測できるようになった。これまでに超音速ジェット中に生成する気相分子クラスターにおいて Y としてホウ素原子を含む二水素結合の観測例[1]やケイ素原子を含む系[2]が報告されている。昨年の本討論会で、我々は新たな例として Phenol(PhOH)- Triethylsilane(TES)二水素結合クラスターに対する赤外分光の報告を行った[3]。中性 PhOH-TES クラスターでは、以前の PhOH-Diethylmethylsilane(DEMS)の報告[2]で見出されていたものと同様の、二水素結合と分散相互作用が競争した異性体 (Fig. 1A) の他に、二水素結合が主となった構造を持つ異性体 (Fig. 1B) の観測に成功した。Si-H 基を含む二水素結合本来の性質を明らかにするためには、このような二水素結合を主たる相互作用として結合したクラスターについての測定を進める必要がある。そこで、本研究では、水素結合におけるプロトン供与体として  $PhOH^+$  を、プロトン受容体として DEMS 及び TES を用いた赤外 (IR) 光解離スペクトルの測定を行った。また、密度汎関数法 (DFT) による計算を行い、安定構造を求めるとともに、natural bond orbital (NBO) 解析から二水素結合について考察した。

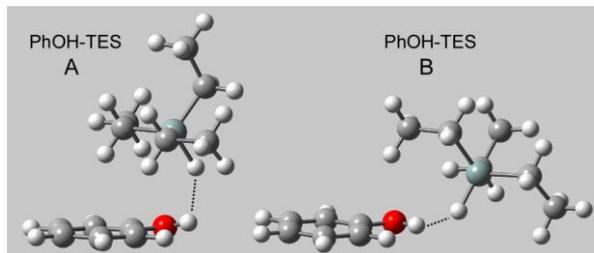


Fig. 1. 中性 PhOH-TES クラスターの安定構造

【実験】 PhOH および DEMS または TES を含んだ He をパルスノズルから真空槽中へ噴出し、ノズル直下に紫外レーザー光を照射した。2光子共鳴イオン化によって生成した  $PhOH^+$  を DEMS または TES と衝突させることで  $PhOH^+$ -DEMS, TES クラスターを生成した。ジェット中には種々のイオン種が存在しているが、1段目の四重極質量フィルターで目的のイオン種を質量選別した後、IR レーザー光を照射した。IR 光の吸収が起こるとクラスターイオンが解離する。解離フラグメントを2段目の四重極質量フィルターで質量選別し検出した。フラグメント量を赤外波数に対してプロットし、IR 光解離スペクトルを得た。IR 光には光パラメトリック発振/増幅器(OPO/OPA)の出力を用いた。ノズルと IR レーザー間のタイミングはデジタル遅延パルス発生器で制御した。

【結果と考察】  $PhOH^+$ -DEMS および  $PhOH^+$ -TES の IR スペクトルを Fig. 2 に示す。どちらも  $3000\text{ cm}^{-1}$  から低波数側にブロードなバンドを示した。このバンドをクラスターの OH 伸縮バンドと帰属した。また、 $2800$  から  $3000\text{ cm}^{-1}$  の間に見られるいくつかのピークは DEMS または TES の CH 伸縮バンドに帰属した。 $PhOH^+$ 単体の OH 伸縮振動バンド ( $3535\text{ cm}^{-1}$ ) からの

低波数シフト ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ) は約  $680\text{ cm}^{-1}$  であった。OH 伸縮振動バンドは  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  が大きくなると、吸収強度とバンド幅が増大することがその特徴である。この場合もその特徴が現れたものと考えられる。また、今回の測定では質量選別のみを行っているため、DEMS や TES のエチル基の相対配座が異なる異性体についての分離は行われていない。それらの異性体のバンドが重なりもブロードなバンド幅に寄与している可能性も無視できない。PhOH<sup>+</sup>-Benzene における  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  ( $475\text{ cm}^{-1}$ ) [4] と比較すると、Si-H 基のプロトン親和力は  $\pi$  型水素結合と同程度かそれ以上であることが示唆された。

クラスターの安定構造について DFT 計算を行った。PhOH<sup>+</sup>-DEMS について得られた結果を Fig. 3 に示す。得られた構造は H...H 原子間距離は  $147\text{ pm}$  で、H 原子のファンデルワースル半径の 2 倍 ( $240\text{ pm}$ ) よりもかなり短くなっており、二水素結合が強くなっていることがわかる。PhOH と DEMS の相対的な配向は中性 PhOH-DES で見出した二水素結合が強い異性体 (Fig. 1B) とよく似ていることがわかった。PhOH<sup>+</sup>-TES についても同様の結果が得られている。

通常  $\text{O-H}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \dots$ ) 型の  $\sigma$  水素結合の強度と原子 X の非共有電子対から O-H 反結合性軌道への電荷移動型相互作用との相関が見出されている [5]。この相互作用の大きさはこれらの軌道間の 2 次摂動エネルギーで評価される。NBO 解析の結果、Fig. 4 に示した DEMS または TES の  $\sigma_{\text{Si-H}}$  軌道から PhOH<sup>+</sup> の  $\sigma_{\text{O-H}}^*$  軌道への 2 次摂動エネルギーとして、PhOH<sup>+</sup>-DEMS では  $74.1$ 、PhOH<sup>+</sup>-TES では  $75.7\text{ kJ mol}^{-1}$  という比較的大きな値が得られた。この結果は、二水素結合でも  $\sigma$  水素結合と同じ取り扱いが可能であることを示唆している。

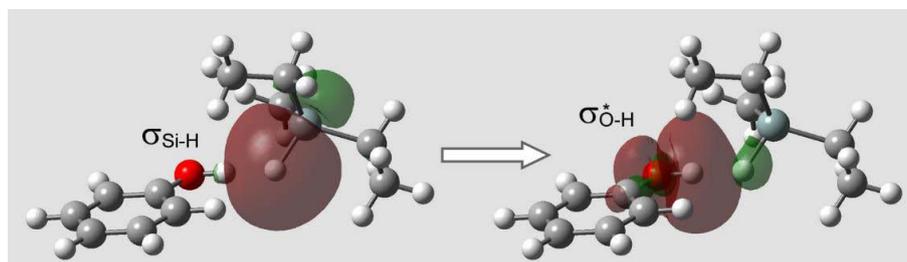


Fig. 4 二水素結合に関与する分子軌道

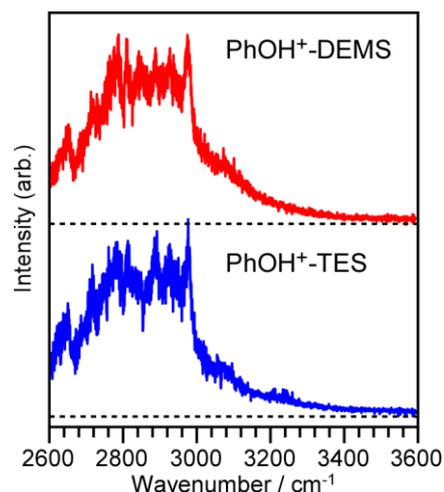


Fig.2 二水素結合クラスターの IR スペクトル

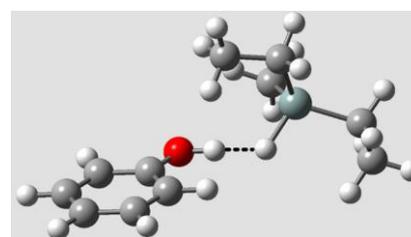


Fig. 3 PhOH<sup>+</sup>-DEMS の安定構造

- [1] G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **113**, 9885 (2000) など。  
 [2] H. Ishikawa *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).  
 [3] 石川春樹・川崎貴之・猪股理紗・大極光太 第7回分子科学討論会 2A03 (2013).  
 [4] A. Fujii *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **106**, 10124 (2002).  
 [5] A. E. Reed *et al.*, *Chem. Rev.* **88**, 899 (1988).

## Infrared Spectroscopic Investigation on Solvent-induced Acidic CH Bonds Switching in Cationic Dimers of Cyclic Ethers

(Tohoku Univ.) ○Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

**[Introduction]** Proton-transfer reaction is one of the most fundamental processes in chemistry and biology. Most of the proton-transfer reactions occur from a protic bond such as NH, OH, and SH. On the other hand, CH bonds are generally regarded as aprotic and generally ignored as a proton donor. However, many examples of product ions which originate from proton transfer from CH have been observed in mass spectrometry.

Very recently, we have demonstrated proton-transfer occurs from a CH bond in the photoionized dimer of tetrahydrofuran (THF). Furthermore, enhancement of the acidity of the CH bonds in a bare THF cation has been shown by the spectral signature of the CH stretch vibrations. These results indicate that the CH bonds of cationic THF are highly acidic. This enhancement of the acidity is explained by the hyperconjugation between the singly occupied molecular orbital (SOMO) of the O atom and the  $\sigma$  orbitals of the CH bonds.

Because tetrahydropyran (THP) is a six-membered ring molecule, it can form the chair and boat type conformers, which are geometrically hindered in the five-membered ring THF. One can expect that this structural difference would influence the magnitude of the interaction (hyperconjugation) between SOMO and CH bonds. Therefore, the correlation of the acidity of cationic CH and the conformation can be investigated by comparing the THP and THF cations.

In this study, we carried out the IR spectroscopy of the THP monomer and dimer cations, which are generated through the VUV photoionization. The theoretical calculations for geometries, vibrational spectra, proton-transfer potential energy curves, and electron spin density distribution have also been performed. The acidity of cationic CH and the proton-transfer reaction from CH in ionized THP are discussed through comparison of IR spectroscopic and theoretical results.

**[Experiment and Calculations]** The IR spectra of the THP monomer and dimer cations were observed by the IR predissociation spectroscopy of VUV-pumped cation (IRPDS-VU-PI).[1] In this spectroscopy, size-selective IR predissociation spectra of cations, which are generated by the VUV photoionization at 118 nm, are recorded.

The isomerization reaction of the ionized THP dimer was simulated by the global reaction route mapping (GRRM) program [2] mounted on the Gaussian09 (G09) program. The structures, energies, and vibrational spectra were calculated with G09. The electron spin density distribution calculations of the cationic monomer and the dimers along the isomerization process also have been performed.

**[Results and Discussion]** Figure 1 shows (a) the observed IR spectra of the cationic THP monomer and the calculated spectra for the (b) chair and (c) twist type structures inserted in the figure. Only these two structures are stable in the THP cation. In the observed spectrum, an intense band is seen at  $2855\text{ cm}^{-1}$ . By comparing the observed and calculated spectra, we

assigned the spectral carrier of the observed one to the chair type structure which is the most stable structure. The observed intense band is assigned to the stretch vibration of the CH bond at the 4th position, indicated by the broken circle. The acidity of the CH bond is enhanced, because of delocalization of the  $\sigma$  bonding electron of C(4)H to the CC bonds and SOMO of the oxygen atom through the hyperconjugation.

Figure 2 presents (a) the observed IR spectrum of the THP dimer cation and (b)-(d) the simulated spectra of its three most stable structures. In the observed spectrum (a), the CH stretch bands are seen in the range of 2800~3000  $\text{cm}^{-1}$  and a broad feature appears from 3100  $\text{cm}^{-1}$  to the lower frequency region. The latter band is explained by the stretching vibration of the shared proton in the two most stable structures of the O...HO and C...HO types. Both of the structures are formed through the intermolecular proton transfer from the CH next to the oxygen of the ionized moiety. This CH acting as the proton donor is different from the acidic CH in the THP monomer cation. This result implies the acidic site is switched in the proton transfer process of the THP dimer cation from that of the bare cation.

We also carried out the intrinsic reaction coordinate (IRC) and GRRM reaction path search calculations, and the electron spin density distribution analysis. We will discuss the acidity enhancement of CH and the reaction mechanism of the proton transfer from CH based on the experimental and theoretical results.

## [Reference]

- [1] Matsuda et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 1279-1290.  
 [2] Ohno and Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277-282.

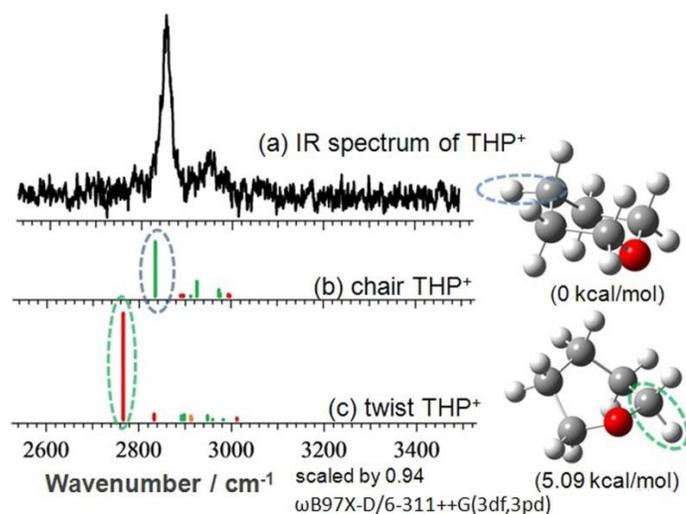


Figure 2. (a) The observed IR spectra of cationic THP and (b, c) its two optimized structures.

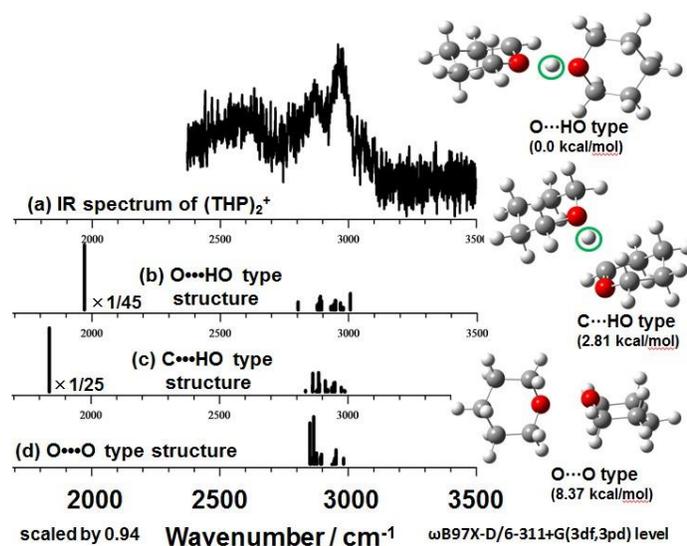


Figure 1. (a) The observed IR spectra of THP dimer cation and (b)-(d) its three optimized structures.

2A17

フェノール - アルゴンクラスターの MATI 検出 IR 分光  
—高 Rydberg 状態における Ar 原子移動反応—

(東工大・資源研<sup>1</sup>、マンチェスター大学<sup>2</sup>、ベルリン工科大学<sup>3</sup>) ○宮崎 充彦<sup>1</sup>、芳川 俊平<sup>1</sup>、Michels François<sup>2</sup>、三澤 健太郎<sup>1</sup>、酒井 誠<sup>1</sup>、石内 俊一<sup>1</sup>、Müller-Dethlefs Klaus<sup>2</sup>、Dopfer Otto<sup>3</sup>、藤井 正明<sup>1</sup>

MATI detected IR spectroscopy of phenol-Ar cluster  
—Ar atom migration in the high Rydberg states—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, Manchester University<sup>2</sup>, Technische Universität Berlin<sup>3</sup>) ○Mitsuhiko Miyazaki<sup>1</sup>, Shunpei Yoshikawa<sup>1</sup>, François Michels<sup>2</sup>, Kentaro Misawa<sup>1</sup>, Makoto Sakai<sup>1</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1</sup>, Klaus Müller-Dethlefs<sup>2</sup>, Otto Dopfer<sup>3</sup>, and Masaaki Fujii<sup>1</sup>

【序】 フェノール - アルゴン 1:1 クラスター (PhOH-Ar<sub>1</sub>) は芳香環による分散力と OH 基による水素結合力が競合する系であり、最も早くから研究されてきた分子クラスターのプロトタイプであるがいまだその相互作用が十分に理解されているとは言えない。中性状態では分散力によって Ar が芳香環と結合した  $\pi$  型構造であるが、イオン状態では OH 基の先に Ar が水素結合した H 型構造が最安定構造となることが決定されている[1,2]。両者の構造は OH 基と Ar の相互作用を反映して OH 伸縮振動 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) 数により明確に決定できるが、PhOH-Ar<sub>1</sub> を  $\pi$  型の断熱イオン化エネルギー ( $IE_0(\pi)$ ) 準位に光イオン化して赤外スペクトルを測定すると、 $\pi$  型、H 型両構造に対応する  $\nu_{\text{OH}}$  バンドが観測される。光イオン化では分子構造を保ったまま垂直イオン化されるため、この結果はイオン化後、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> が局所安定点の  $\pi$  型構造から最安定の H 型構造へと異性化を起すためであると解釈されている[3]。一方、高 Rydberg 準位を利用したイオン状態の分光法、ゼロ運動エネルギー光電子 (ZEKE) 分光法も PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> に適用され、全く異なる結果が報告されている。すなわち、分子間振動プログレッションの解析から、 $IE_0(\pi)$  から 100 cm<sup>-1</sup> 以内の分子間振動準位はいずれも離散的であり、かつ、ほぼ調和的であるとされた[4]。これは  $\pi$  型構造における PhOH<sup>+</sup>...Ar 間の分子間ポテンシャルは低い余剰エネルギーの領域において束縛的であることを意味しており、H 型への異性化を生じるとする赤外分光の結果と矛盾している。両者の矛盾の原因として、高 Rydberg 状態の電子やイオン化領域の残留電場からの反応への影響、ZEKE スペクトルの解釈の問題などが考えられる。そこで本研究では、質量選別閾イオン化検出赤外 (MATI-IR) 分光法を開発し、選択的に高 Rydberg 状態の PhOH-Ar<sub>1</sub> の  $\nu_{\text{OH}}$  を観測することで、より直接的に Rydberg 状態における Ar の結合構造を決定し、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> の反応性を明らかにすることを試みた。

【実験】 図 1 に MATI-IR 分光法の励起スキームを示す。超音速分子線中に生成した  $\pi$  型 PhOH-Ar<sub>1</sub> を S<sub>1</sub> 0<sup>0</sup> 準位経由で  $IE_0(\pi)$  直下の高 Rydberg 状態に二光子励起した後、約 0.5  $\mu\text{s}$  後から弱いパルス電場で直接イオン化成分と分離し、約 20  $\mu\text{s}$  後にパルス電場でイオン化して MATI 信号としてモニターしておく。そこに光励起後、50 ns の遅延時間を置いて赤外光を照射し波長掃引する。イオンコアに赤外吸収が起こると Ar の解離が起こるが、高 Rydberg 状態の電子はイオンコアとの相互作用が無視できるため高 Rydberg 状態の PhOH が生成し、PhOH の MATI 信号が現われる。従って、高 Rydberg 状態にあるクラスターカチオンコアの赤外吸収を PhOH-Ar<sub>1</sub> の MATI 信号の減少および、PhOH の MATI 信号の増大として観測できる。同様の原理は振動励起状態へ収束する高 Rydberg 状態へも適用できる。さらに、二光子励起の過程で生じる直接イオン化信号をモニターすれば、光イオン化により生成したクラスターイオン、PhOH<sup>+</sup>-Ar<sub>1</sub> の赤外吸収も同時に観測できる。

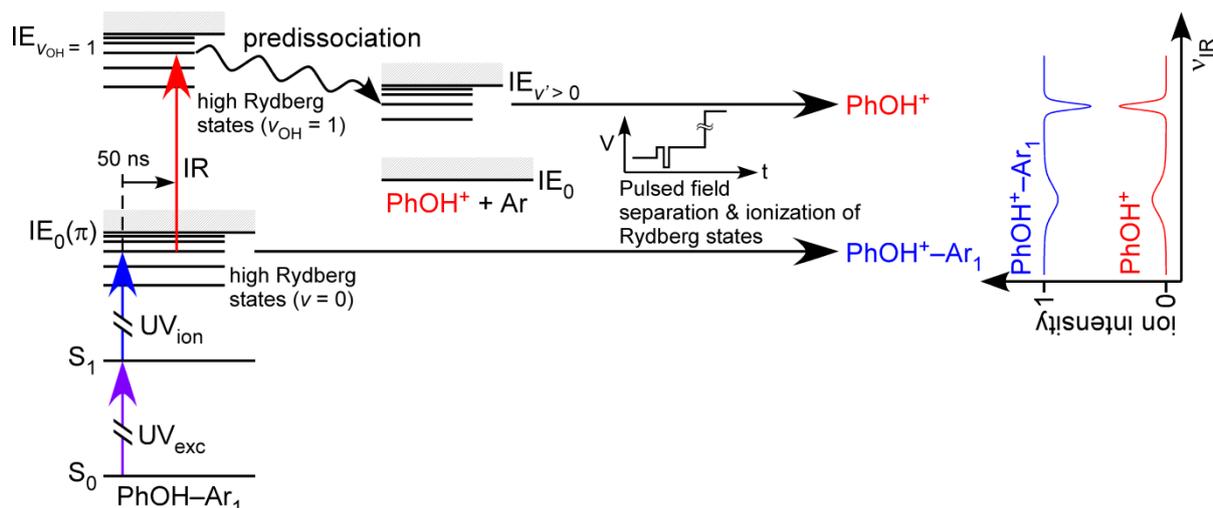


Fig. 1 Excitation scheme of MATI monitored IR spectroscopy of  $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  via the  $S_1$  state.

【結果と考察】 図 2(a)に  $\text{IE}_0(\pi)$ へ収束する Rydberg 状態をモニターした MATI-IR スペクトルを示す。3537  $\text{cm}^{-1}$ に強くシャープなバンドが見られる以外には吸収は観測されなかった。このシャープなバンドは  $\text{PhOH}^+$ の  $\nu_{\text{OH}}$  [5]と一致するため、 $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  の  $\text{IE}_0(\pi)$ 準位に収束する Rydberg 状態には  $\pi$ 型構造のみが存在し、H型構造への異性化反応は進行しないことが初めてわかった。一方、図 2(b)–(e)に示したように、分子間振動準位に収束する高 Rydberg 状態をモニターした場合には、3490  $\text{cm}^{-1}$ 付近にもブロードな吸収が現われている。この吸収は異性化によって生成したH型構造の  $\nu_{\text{OH}}$  [3]と一致しており、分子間振動励起準位に収束する高 Rydberg 状態においては  $\pi$ 型からH型構造への異性化反応が生じることがわかった。

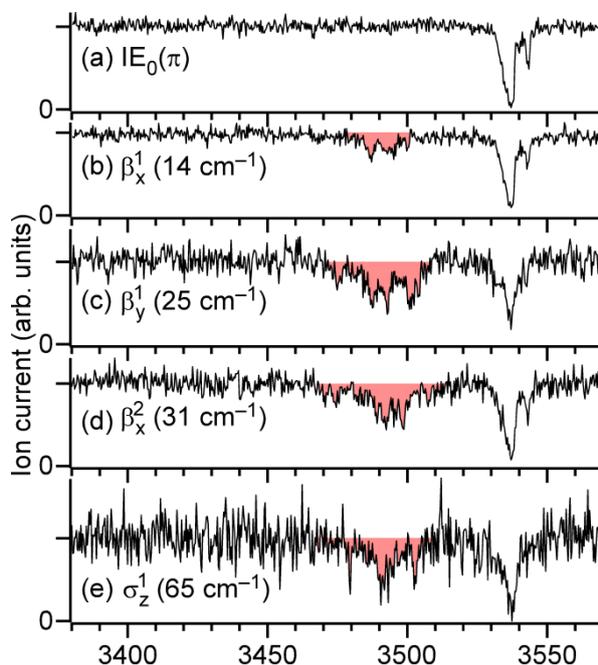


Fig. 2 MATI-IR spectra of  $\text{PhOH}-\text{Ar}_1$  probed at the Rydberg states converging to (a)  $\text{IE}_0(\pi)$ , (b)  $\beta_x^1$ , (c)

$\text{IE}_0(\pi)$ から異性化反応が見られないことは  $\beta_y^1$ , (d)  $\beta_x^2$ , and (e)  $\sigma_z^1$  intermolecular levels.  $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$  赤外分光の結果と一致せず、ZEKE Vibrational energies are given in parentheses.

分光の結果と一致している。一方、わずか 14  $\text{cm}^{-1}$ の余剰エネルギーしかない  $\beta_x^1$ 準位においても反応が進行しており、100  $\text{cm}^{-1}$ 以下の分子間振動準位が束縛的という ZEKE スペクトルの解釈にも矛盾があることがわかる。講演では、直接イオン化信号をモニターして測定した赤外スペクトルとも比較しながら、 $\text{PhOH}^+-\text{Ar}_1$ の  $\pi \rightarrow \text{H}$ 異性化反応メカニズムについて議論したい。

【参考文献】 [1] I. Kalkman, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2780 (2008). [2] N. Solcà and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 354 (2000). [3] S. Ishiuchi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2409 (2011). [4] S. R. Heines, et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **108**, 1 (2000). [5] A. Fujii, et al., *J. Phys. Chem. A* **101**, 5963 (1997).

## 気相生体分子イオンのプロトン移動反応に関する研究

(横浜市大院生命ナノシステム科学) 野々瀬真司, 川島みなみ, 磯野英雄, 秋山寛貴, 谷村大樹, 宮澤雅人

## Proton Transfer Reactions of Biomolecular Ions in the Gas Phase

(Yokohama City University) Shinji Nonose, Minami Kawashima, Hideo Isono, Hiroki Akiyama, Taiju

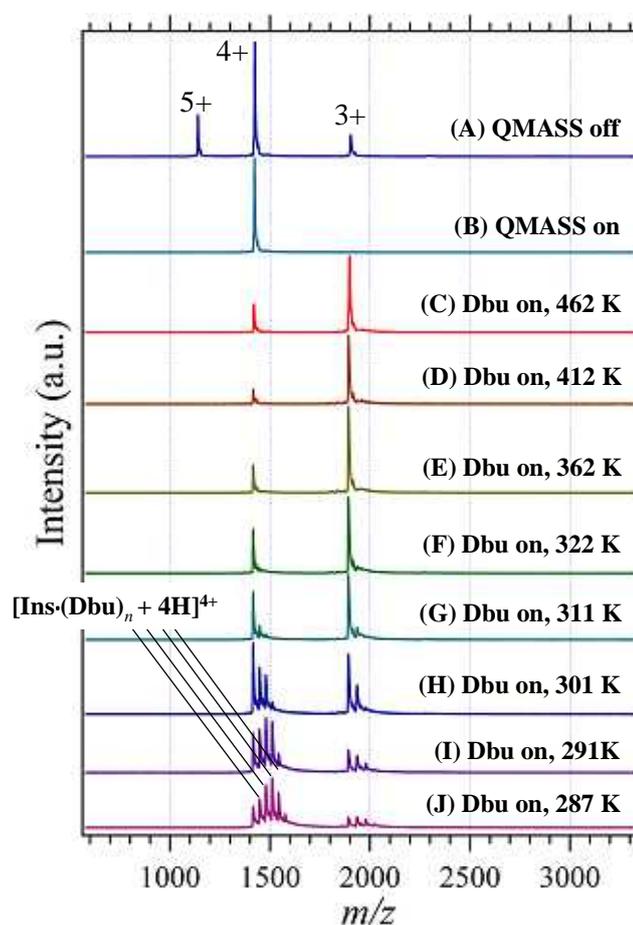
Tanimura and Masato Miyazawa

**【序】** Insulin (Ins) とは分子量が約 5700 Da のペプチドホルモンであり、生体機能としては、血糖を抑制する作用を有する。Ins は、21 アミノ酸残基の A 鎖と 30 アミノ酸残基の B 鎖 (InsB) が 2 つのジスルフィド結合を介してつながったものである。本研究では、孤立状態にある Ins および InsB の多電荷イオンと、種々のアミン等の  $H^+$  親和力の大きな気体分子との衝突反応に関して研究した。気相中の衝突反応による、 $H^+$  移動の反応速度をひとつの指標として、生体分子の集団的な挙動を素過程に分解することによって、孤立状態にある Ins および InsB イオンの立体構造と反応に関して詳細に検討した。

**【実験方法】** 研究の遂行には、自作のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた二重質量分析・衝突反応装置を用いた。Ins 水溶液に dithiothreitol を加えて湯浴し、S-S 結合を切断して InsB を生成させた。ESI 法によって孤立状態にある Ins の多電荷イオン、 $[Ins + zH]^{z+}$ 、および InsB の多電荷イオン、 $[InsB + zH]^{z+}$ 、を生成させた。

四重極質量分析計 (QMASS) において、特定の電荷数のイオンを選別した後、温度可変の衝突反応セルに導いた。衝突反応セルに一級アミン、二級アミン、ピリジン類等の気体分子を He とともに導入した。イオンと気体分子とを衝突させ、 $H^+$  移動反応を誘起した。飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) において、 $H^+$  移動反応によって生成したイオン種を質量分析し、検出した。得られた質量スペクトルのイオン強度から、 $H^+$  移動の絶対反応速度を算出した。特に衝突反応セルの温度を 280K から 460K までの範囲で変化させながら、 $H^+$  移動反応を観測し、反応速度の温度依存性について調べた。

**【結果と考察】** 図 1 に電荷数 4 の Ins イオン、 $[Ins + 4H]^{4+}$ 、と dibutylamine (Dbu) との  $H^+$  移動反応の温度依存性に関する質量スペクトルを示す。(A) は全てのイオンが QMASS を透過した場合、(B) は電荷数  $z$  が 4 のイオンのみを QMASS において選別した場合、(C) ~ (J) は衝突反応セルに Dbu を導入して、 $H^+$  移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C) から



**Figure 1.** Proton transfer of  $[Ins + 4H]^{4+}$  reacted with Dbu at various temperature.

(J)への順で、衝突反応セルの温度が低下している。温度が 460K から 310K の領域では、温度低下に伴って、 $H^+$ 移動反応の生成物である  $[Ins + 3H]^{3+}$  の割合が緩やかに減少した。ところが、310K から 286K の領域では、温度低下に伴って  $[Ins + 3H]^{3+}$  の生成する割合が急激に減少した。それと同時に、親イオンと標的分子との複合体である  $[Ins \cdot (Dbu)_n + 4H]^{4+}$ 、( $n = 1 - 4$ )の生成する割合が急激に増加した。このように衝突反応セルの温度変化に伴って、親イオン・生成物イオンの強度が大きく変化した。親イオン・生成物イオンの強度比から  $H^+$ 移動の絶対反応速度を算出すると、310K 付近を境にして劇的に変化した。以上の結果から、 $[Ins + 4H]^{4+}$  の立体構造が 310K 付近を境にして大きく変化する、および  $H^+$ 移動の反応過程が複合体形成によって抑制されることが分かった。

図 2 に電荷数 3 の  $InsB$  イオン、 $[InsB + 3H]^{3+}$ 、と dibutylamine (Dbu) との  $H^+$ 移動反応の温度依存性に関する質量スペクトルを示す。図 1 と同様に、(A)は全てのイオンが QMASS を透過した場合、(B)は電荷数  $z$  が 3 のイオンのみを QMASS において選別した場合、(C) ~ (I) は衝突反応セルに Dbu を導入して、 $H^+$ 移動反応を誘起した場合をそれぞれ表す。(C)から (I)への順で、衝突反応セルの温度が低下している。温度が 460K から 350K の領域では、 $H^+$ 移動反応の生成物である  $[InsB + 2H]^{2+}$  の割合はほぼ一定であった。ところが、350K から 305K の領域では、温度低下に伴って  $[InsB + 2H]^{2+}$  の生成する割合が急激に増加した。それと同時に、標的分子との複合体である  $[InsB \cdot (Dbu)_n + 3H]^{3+}$ 、( $n = 1 - 4$ )の生成する割合も急激に増加した。さらに、305K から 286K の領域では、温度低下に伴って  $[InsB \cdot (Dbu)_n + 3H]^{3+}$  の生成する割合は引き続き増加したが、 $[InsB + 2H]^{2+}$  の生成する割合が急激に減少した。親イオン・生成物イオンの強度比から  $H^+$ 移動の絶対反応速度を算出すると、350K 付近と 305K 付近とを境にして 2 回も劇的に変化した。以上の結果から、 $[InsB + 3H]^{3+}$  の立体構造が 350K 付近と 305K 付近を境にして大きく変化する、および  $H^+$ 移動の反応過程が複合体形成によって促進される場合と抑制される場合があることが分かった。

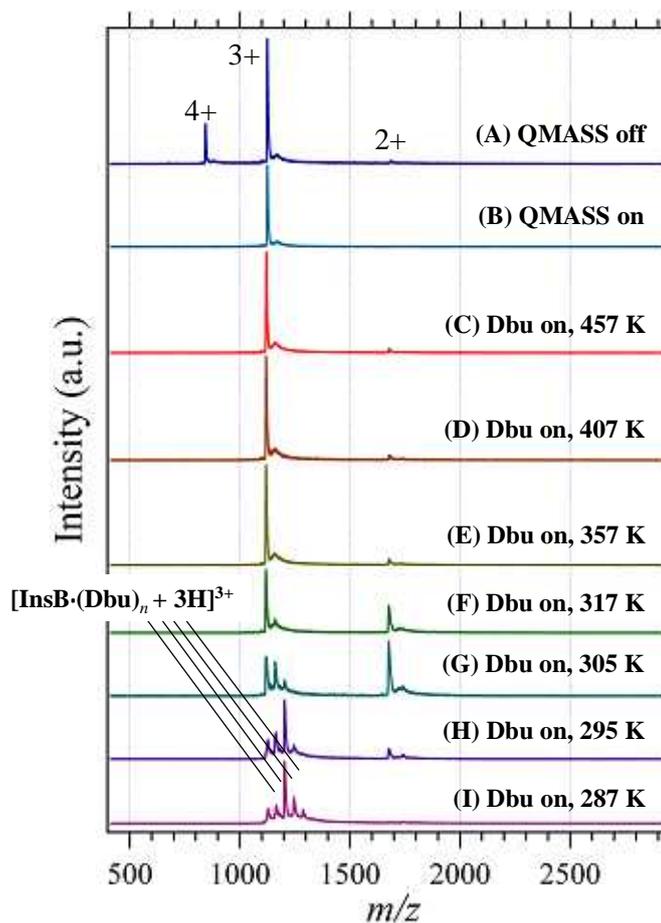


Figure 2. Proton transfer of  $[InsB + 3H]^{3+}$  reacted with Dbu at various temperature.

## References

- [1]. S. Nonose, T. Okamura, K. Yamashita and A. Sudo, *Chem. Phys.*, **419** 237-245 (2013).
- [2]. S. Nonose, K. Yamashita, A. Sudo, and M. Kawashima, *Chem. Phys.*, **423** 182-191 (2013).
- [3]. S. Nonose, K. Yamashita, T. Okamura, S. Fukase, M. Kawashima, A. Sudo and H. Isono, *J. Phys. Chem. B*, in press, (2014).

## 1-ナフトール・アンモニアクラスターの中赤外分光

## —プロトン移動反応のサイズ依存性—

(東工大・資源研) ○芳川俊平、清水俊彦、真仁田峻、宮崎充彦、藤井正明

## Mid-IR spectroscopy of 1-naphthol–ammonia clusters

## —the size dependence of the proton transfer reaction—

(Tokyo Institute of Technology) ○Shunpei Yoshikawa, Toshihiko Shimizu, Shun Manita, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

## 【序】

1-ナフトール・アンモニアクラスター ( $1\text{-NpOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ ) (図1) は励起状態プロトン移動 (ESPT) 反応を起こす系のベンチマークであり、これまで多くの研究者によって研究されている。特に ESPT 反応が起こる最小のクラスターサイズは最も興味を集めており、これまで蛍光スペクトル<sup>[1]</sup>、励起寿命<sup>[2,3]</sup>、質量スペクトル<sup>[4]</sup>により解明が試みられてきた。しかしこれらの測定方法は反応生成物の構造を直接検出している訳ではないため、反応に必要なアンモニア分子数  $n$  が  $n=3-5$  とグループ

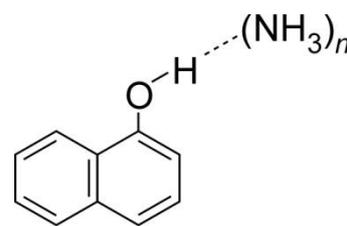


図1 1-ナフトール・アンモニアクラスターの構造

ごとに大きく見解が異なり、未だ確定していない。そこで我々は水素結合構造の変化に敏感であり、プロトン移動に伴うクラスターの構造変化が顕著に現れる  $3\ \mu\text{m}$  帯の赤外スペクトルを  $S_1$  状態に対して適用した。しかし図2の青色部分のバンドで示したように、強い水素結合に伴うブロードニングが激しく、プロトン移動に対する明確な結論は得られなかった。そこで我々は中赤外領域 ( $5-10\ \mu\text{m}$  帯) に着目した。この領域には C=C や C-O 伸縮振動、C-H 変角振動といった1-ナフトールの骨格振動に対応するバンドが現れる。例えば C-O 伸縮振動は、プロトン移動による共鳴構造の変化に由来する二重結合性の増加とそれに伴う大きなブルーシフトが予想される。さらに、これらの振動は凝縮相での研究でも利用されるように、 $3\ \mu\text{m}$  帯ほどブロードニングせず、プロトン移動に伴う構造変化をより明確に捉えることができると期待される。そこで本研究では、 $1\text{-NpOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$  の中赤外領域での振動スペクトルを測定し、ESPT 反応のサイズ依存性に対する新たな知見を得ることを試みた。

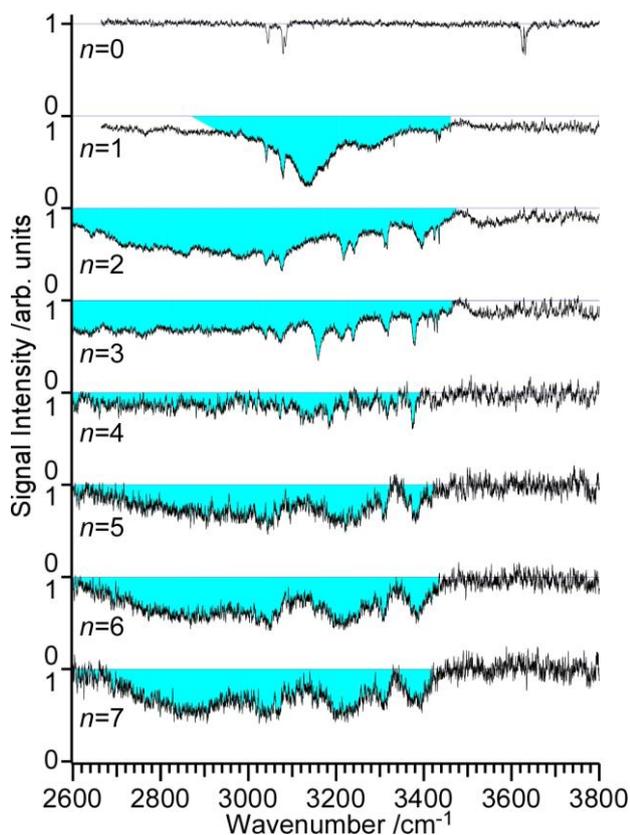


図2  $1\text{-NpOH}\cdot(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=0-7$  の  $3\ \mu\text{m}$  帯における  $S_1$  励起状態の振動スペクトル

## 【実験】

超音速ジェット中に生成した  $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$  クラスタに紫外レーザーを2本照射し、 $S_1$  状態を經由して2段階でイオン化しそのイオン強度をモニターしておく。赤外光を  $S_1$  状態に励起してからイオン化するまでの間に照射すると、赤外光が振動準位に共鳴した際に振動励起によりモニターしているイオン強度が減少するため、イオン量の減少として  $S_1$  状態の振動スペクトルが得られる。波長可変中赤外光は、YAG レーザーの2倍波と色素レーザーの差周波発生で得られる  $3\ \mu\text{m}$  帯の波長可変赤外光と、YAG レーザーの基本波の縮退パラメトリック発振によって得られた  $2\ \mu\text{m}$  光との  $\text{ZnGeP}_2$  結晶中での差周波発生によって発振させた。<sup>[5,6]</sup>

## 【結果】

図3に  $n=0-7$  の中赤外領域における  $S_1$  状態の IR スペクトルを示す。この領域には、 $1700\ \text{cm}^{-1}$  付近に N-H 変角振動、 $1400-1600\ \text{cm}^{-1}$  付近に C=C 伸縮振動、 $1200-1400\ \text{cm}^{-1}$  付近に O-H 変角振動および C-O 伸縮振動、そして  $1100\ \text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{NH}_3$  傘型反転運動などが現れている。いずれもシャープな吸収を示し、クラスターサイズに依存した明瞭な変化が見られている。特に顕著に変化している例として図3中の赤色で示した C-O 伸縮振動に注目する。 $n=4$  までは強度の強いバンドが  $1300\ \text{cm}^{-1}$  付近に1本現れ、サイズの増加に伴って徐々にブルーシフトしている。このシフトは C-O 結合の二重結合性の増大を良く反映しており、特に  $n=4$  では、これが最も目立つピークとなっている。それに対し、 $n=5$  以降では  $1300\ \text{cm}^{-1}$  付近に複数の強いバンドが現れ、スペクトルの出現パターンが大きく変わっている。このような顕著なバンド分布の変化は ESPT 反応に伴う構造変化に由来することが期待でき、現在、量子化学計算による理論スペクトルとの比較からバンドの帰属を試みている。

講演では基底状態での中赤外領域における IR スペクトルとの比較や、理論スペクトルとの比較によるバンドの帰属から、プロトン移動反応のクラスターサイズ依存性について議論する予定である。

## 【参考文献】

- [1] O. Cheshnovsky and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988)
- [2] S.K. Kim et al., *Chem. Phys. Lett.* **228**, 369 (1994)
- [3] D. C. Lührs et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4335 (2000)
- [4] C. Dedonder-Lardeux et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4316 (2001)
- [5] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **31**, 3149 (2006)
- [6] J. Saikawa et al., *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008)

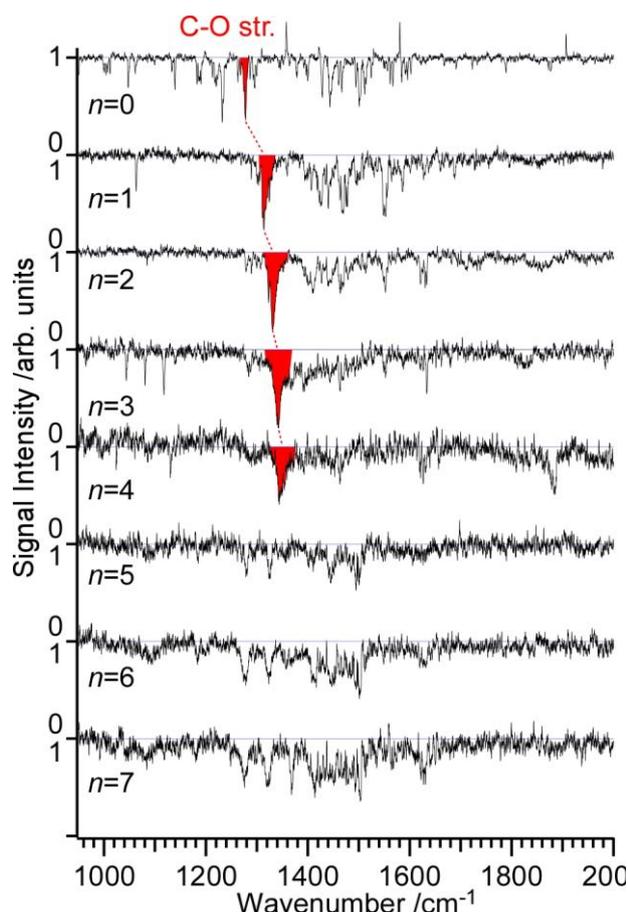


図3  $1\text{-NpOH}-(\text{NH}_3)_n$ ,  $n=0-7$  の中赤外領域における  $S_1$  励起状態の振動スペクトル