

## 活性化した CH/ $\pi$ 相互作用エネルギーの決定

### ～プロトン付加トリメチルアミン・ベンゼンクラスターの赤外分光～

(東北大院・理) ○穴戸 龍之介, 河井 佑樹, 藤井 朱鳥

#### Determination of the activated CH/ $\pi$ interaction energy : Infrared spectroscopy of protonated trimethylamine-(benzene) $_n$ clusters

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Ryunosuke Shishido, Yuki Kawai, Asuka Fujii

【序】神経伝達物質であるアセチルコリン(図1)は、芳香環を有す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(図2)。その際、アセチルコリンのトリメチルアンモニウム基( $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ )部分の各メチル基と芳香環 $\pi$ 電子との間で安定化が生じる。この相互作用に関しては、電荷により増強された(活性化した)CH/ $\pi$ 相互作用と見なす意見と、カチオン/ $\pi$ 相互作用とする意見があった<sup>(1),(2)</sup>。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、その性質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。

本研究ではこれを解明するためにアセチルコリン-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  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$ に着目し、以下に述べる実験を行った。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できるものと考えた。前回の討論会では赤外光解離分光による  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$  クラスターのサイズ選別赤外スペクトル測定と量子化学計算による結果との比較を報告したが<sup>(3)</sup>、今回更に解析を進め、相互作用エネルギー決定を行った<sup>(4)</sup>。

【実験と理論計算】  $\text{TMA-H}^+(\text{Bz})_n$  クラスターは、サンプルを含むアルゴンキャリアガス( $\sim 5$  atm)の超音速ジェット噴流に対するパルス放電(電圧: $\sim 500$  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( $2400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ )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、クラスターの量子化学計算を M06-2X/6-311+G(2d,p) レベル及び  $\omega$ B97X-D/6-311+G(2d,p) レベルで行った。

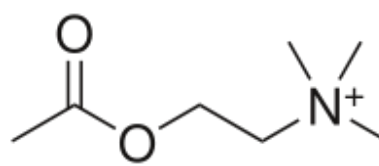


図1 アセチルコリン

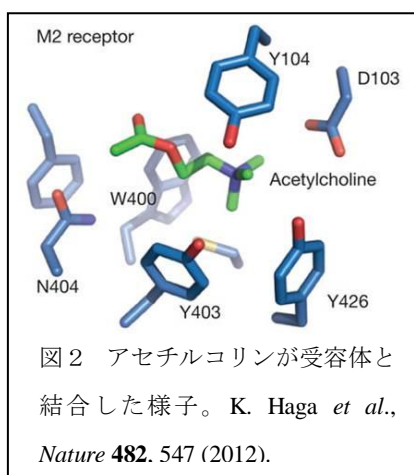


図2 アセチルコリンが受容体と結合した様子。K. Haga *et al.*, *Nature* **482**, 547 (2012).

【結果と考察】 前回の討論会にて、 $\text{H}^+\text{TMA}-(\text{benzene})_n$   $n=1-4$ に関する赤外スペクトルおよび理論計算の結果を報告し、このクラスターはベンゼン分子がメチル基側に1分子ずつ溶媒和していく構造をとることを確認した<sup>(3)</sup>。さらに理論計算によるクラスターの最適化構造ではメチル基のCH結合が芳香環の中心に対する方向性を示した。これによりクラスター内の相互作用で水素原子が重要な役割を果たす”活性化したCH/ $\pi$ 相互作用”がより妥当な見解であると結論した。

図3に $\text{TMA}-\text{H}^+(\text{Bz})_n$   $n=3,4$ の赤外スペクトルの観測結果を示す。ここで注目すべきは、 $3170\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れるベンゼン分子と $\pi$ 水素結合した $\text{H}^+\text{TMA}$ のN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドである。赤外光解離分光においてベンゼン1分子解離のチャンネルにより測定した $n=1-3$ ではこのバンドが観測されるが、図3(b)に示した $n=4$ ではそれが消失している。しかしながらベンゼン2分子解離チャンネルによる測定ではこのバンドを観測することができた(図3(c))。

即ち、 $n=4$ において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る結果となった。この結果は $n=4$ においてN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドの励起エネルギーがベンゼン2分子解離のエネルギー閾値よりも大きく、励起したクラスターは全て-2(Bz)チャンネルで解離するため、-(Bz)チャンネルをモニターしてもN-H<sup>+</sup>伸縮振動バンドが観測されなかったためと考えられる。つまり $n=4$ におけるベンゼン2分子解離のエネルギー閾値はC-H伸縮振動( $3098\text{ cm}^{-1}$ )とN-H<sup>+</sup>伸縮振動( $3176\text{ cm}^{-1}$ )の中間に存在すると考えられ、実験結果よりベンゼン1分子あたりの解離エネルギーは $\sim 19\text{ kJ/mol}$  ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ )と見積もることができた。表1に $\text{TMA}-\text{H}^+(\text{Bz})_4$ の相互作用エネルギーの実験値と計算値(BSSE+ZPE補正)の比較を示した。 $\omega\text{B97X-D/6-311+G(2d,p)}$ レベルで求めた計算値は、CCSD(T)/basis set limitレベルによるテトラメチルアンモニウム・ベンゼンの計算値 $40.4\text{ kJ/mol}$ <sup>(5)</sup>に近い結果となった。実験値と計算値を比較すると、計算値が約2倍程度大きく( $30.7\sim 38.0\text{ kJ/mol}$ )、誤差としては受け入れ難い数値となった。そこで実際の解離過程が二光子吸収過程であると仮定した。この過程による実験値は $37.0\sim 38.0\text{ kJ/mol}$ となり計算値と非常に良い一致を示すので、この解釈が妥当であると考えている。

【参考文献】

- (1) Dennis A *et al.*, *Science* **250**, 1558 (1990). (2) M. Nishio *et al.*, *The CH/ $\pi$  Interaction*, Wiley-VHC, New York, 1998. (3) Y. Kawai *et al.*, 第7回分子科学討論会(京都) 1P014. (4) R. Shishido *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/jp4115157. (5) S. Tsuzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2584 (2008).

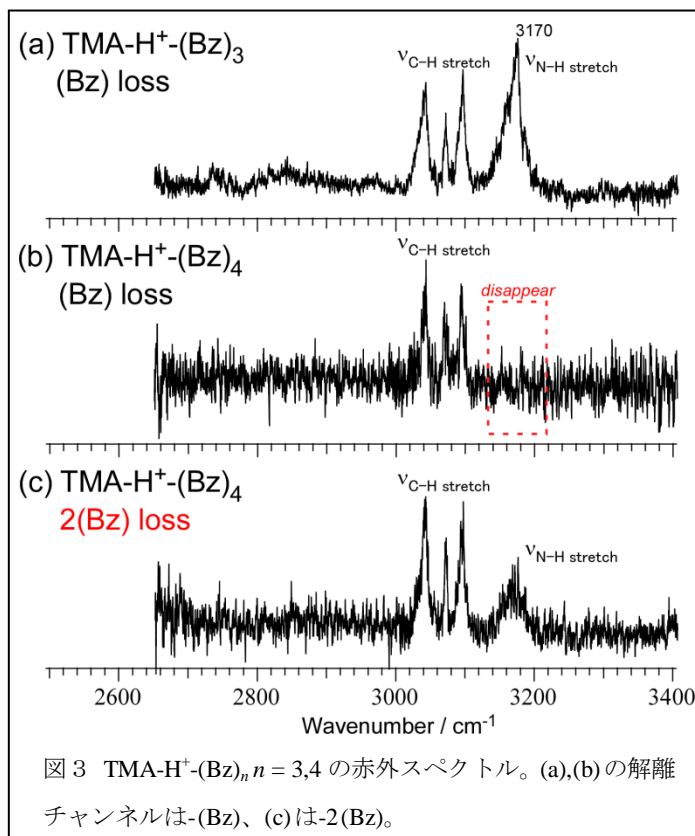


図3  $\text{TMA}-\text{H}^+(\text{Bz})_n$   $n=3,4$ の赤外スペクトル。(a),(b)の解離チャンネルは-(Bz)、(c)は-2(Bz)。

表1  $\text{TMA}-\text{H}^+(\text{Bz})_4$ の相互作用エネルギー

kJ/mol		$\text{TMA}-\text{H}^+(\text{Bz})_4$	
		M06-2X/6-311+G(2d, p)	$\omega\text{B97X-D/6-311+G(2d, p)}$
計算値		30.7	38.0
実験値	一光子過程	18.5 ~ 19.0	
	二光子過程	37.0 ~ 38.0	