

水クラスター(H₂O)₈と(H₂O)₁₂中の水素結合ネットワーク 隣の隣の水分子からの影響

赤瀬大(広島大院理)、相田美砂子(広島大院理)、大野公一(東北大院理、量子化学探索研)

○岩田末廣(慶応大理工)

Hydrogen bonding networks in water clusters (H₂O)₈ and (H₂O)₁₂ Importance of the next neighbor water molecules

^{a)}Hiroshima Univ., ^{b)}Univ. Tohoku, ^{c)}Keio Univ.) Dai Akase^{a)}, Misako Aida^{a)}, Koichi Ohno^{b)}, ○Suehiro Iwata^{c)}

局所射影分子軌道法を使った摂動法(LPMP PT)では、多くの分子から構成されている分子クラスターの結合エネルギーを、分子対毎に電荷移動(CT)項・分散項の寄与に分離して計算出来る。規則的な構造をしている多面体構造水クラスター内の水素結合ネットワークの解析に適用して、水素結合強度の規則性を見いだした。¹ 不規則な構造を含む多くの構造異性体を ADDF 法による構造自働探索法で求め²、規則性の一般化を試みた。

【モデル理論】Mulliken の電荷移動理論では、水素結合の波動関数は eq(1)(Table1、以下同様)で記述し、電荷移動項の係数は eq(2)で近似する。電子供与軌道は水素受容分子の非結合軌道 n_σ であり、電子受容軌道は水素供与分子の σ_{OH}^* である。eq(2)の分母に現れる電子供与軌道と電子受容軌道のイオン化エネルギーと電子親和エネルギーは該当水分子の effective net charge δ に依存し、eq(3)と展開出来る。ここで、最近の DFT を使ったモデル計算を参考にして、線形関係 eq(4)を仮定する。電荷移動項の係数の変化を表すために characteristic factors($\Omega^A(\underline{A})$ と $\Omega^D(\underline{D})$)を導入する。実際の式(eq(5)(6))を計算するには、関係する軌道(Frontier Orbital)のエネルギーが隣接する水素結合によってどのように変化するかを調べなければならない。例えば、単純な水 2 量体の水素結合では、水素供与体は電子受容体であるから負に($\delta < 0$)帯電し、水素受容体は電子供与体であるから正に($\delta > 0$)帯電する。実際の手続きでは、関連する軌道(Frontier Orbital)のエネルギーを変化させる Effective Net Charge for the Frontier Orbital (ENCFO) δ を定義する。水素結合鎖によってそれがどのように変化するかを調べることによって、 $\Omega^A(\underline{A})$ と $\Omega^D(\underline{D})$ を計算することが出来る。電荷移動項による安定化項は、 $-\lambda|\beta^{A-D}|$ と近似出来るので、 $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$ を調べることによって、水素結合対 $\underline{A}-\underline{D}$ への電荷移動項の変化の構造依存性を調べることができる。

多面体構造水クラスターでは、水分子は、直接に水素結合している分子との関係で、*dda*型と *daa*型の2種類に分類できる。ある水素結合 $\underline{A}-\underline{D}$ に着目する。水素受容分子 \underline{A} は、 \underline{D} とは別に2分子と水素結合しており、それらの水の型によって、さらに \underline{A} は7個の副型に分けられる。 \underline{D} も7個の副型に分けられ、7行7列の $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$ の表を作る事ができる。Table 2は、その一部を取り出し、cube (H₂O)₈と dodecahedral (H₂O)₂₀内の O—O 距離と CT 項と比較している。Table 2の式中の p, a は eq(4)の係数、 ζ は1より小さい正のパラメータである。このTableは、O—O 距離と CT 項についてほとんど対称行列になっている。いいかえると、パラメータ a と p がほとんど等しいことを示唆して

Table 1 モデル理論	
(1)	$\Psi(\underline{A} \leftarrow \underline{D}) \simeq \Phi(\underline{A} \cdots \underline{D}) - \lambda \Phi(\underline{A}^+ \cdots \underline{D}^-)$
(2)	$-\lambda \beta^{A-D} \simeq \frac{- \beta^{A-D} }{I_n^A(\delta(\underline{A})) - A_D^D(\delta(\underline{D})) - C^{\Delta^+ - \Delta^-}}$
(3)	$\equiv \frac{- \beta^{A-D} }{I_0^W - A_0^W - C^{\Delta^+ - \Delta^-}} + \Omega^A(\underline{A}) + \Omega^D(\underline{D})$
(4a)	$I_n^A(\delta) = I_0^W + p\delta$
(4b)	$A_D^D(\delta) = A_0^W + a\delta$
(5)	$\Omega^M(W_\mu) = g_0^M(W_\mu)\zeta + g_1^M(W_\mu)\zeta^{3/2} + g_2^M(W_\mu)\zeta^2, \quad M=A \text{ or } D$
(6a)	$g_0^M(W_\mu) = g_{01}^M(W_\mu)\alpha + g_{02}^M(W_\mu)p$
(6b)	$g_1^M(W_\mu) = g_{11}^M(W_\mu)\alpha^2 + g_{12}^M(W_\mu)ap + g_{13}^M(W_\mu)p^2$

Table 2 (H ₂ O) ₈ (左数字)と(H ₂ O) ₂₀ の代表例。上:電荷移動項、中:O—O 距離、下: $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$			
$\leftarrow d d_{daa} a_{daa}$	$\leftarrow d a_{dda} a_{dda}$	$\leftarrow d a_{dda} a_{daa}$	
$d_{daa} a_{daa} \leftarrow$	-9.77 2.744	$-13.93,$ 2.665, -16.19 2.627	$-16.20,$ 2.635, -19.13 2.594
$d_{daa} d_{daa} \leftarrow$	$-8.31,$ 2.776, -9.59 2.735	$-12.54,$ 2.685, -14.14 2.654	$-14.29,$ 2.658, -16.01 2.627
$d_{daa} a_{daa} \leftarrow$	$2p\zeta + 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$	$2(p+a)\zeta + 4p^2\zeta^{3/2}$	$\frac{2(p+a)\zeta}{+ 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}}$
$d_{daa} d_{daa} \leftarrow$	$2p\zeta + 4a^2\zeta^{3/2}$	$2(p+a)\zeta$	$2(p+a)\zeta + 4a^2\zeta^{3/2}$
$d_{dda} a_{dda} \leftarrow$	$-5.46,$ 2.844, -7.07 2.800	$-8.31,$ 2.758, -9.98 2.725	-9.93 2.718
$d_{dda} a_{dda} \leftarrow$	$4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$	$2a\zeta + 4p^2\zeta^{3/2}$	$2a\zeta + 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$

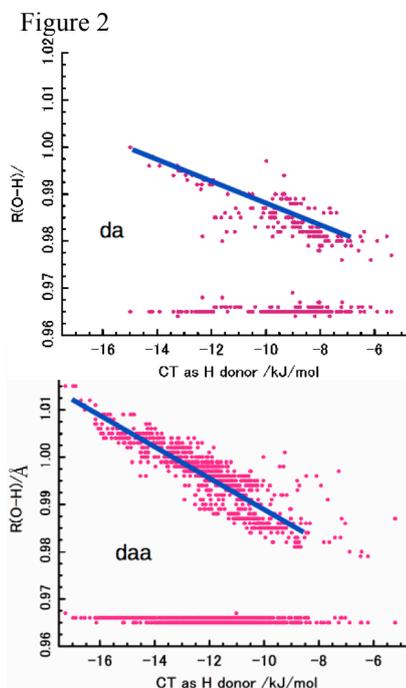
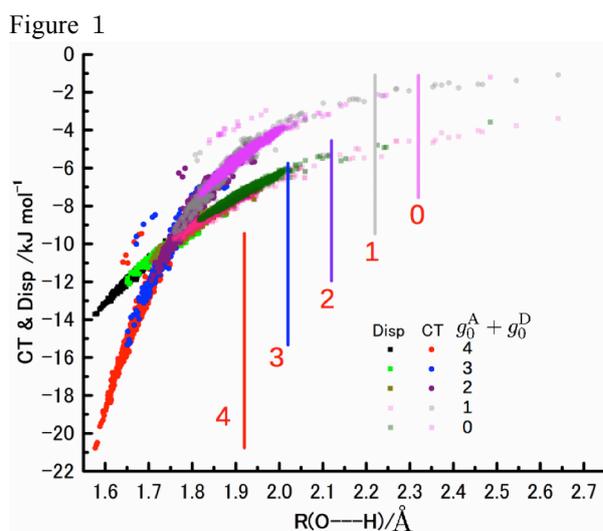
いる。Table 2 は、 ζ の係数 (eq(5)では、 $g_0^A + g_0^D$) によって、4 群に分けられていることが読み取れる。この項は、水素結合対を作っている水分子の型(多面体構造クラスターでは、*dda* か *daa*)で決まる。 $\zeta^{3/2}$ の係数は、隣接水分子の型に依存し、 ζ^2 の係数はその先の水分子の型によって決定されることを導くことができる。

一般的な水素結合系への拡張性を確かめるために、HF/6-31G/ADDF 法で探索した構造を初期値として、95 個の(H₂O)₈、210 個の(H₂O)₁₂ の異性体を MP2/aug-cc-pvdz で再最適化し、LPMO PT 法で解析した。HF 部分のみを近似的に counterpoise 補正した MP2 の相対エネルギーは、LPMO PT の値と 1kcal mol⁻¹ 以下で一致している。水分子は、*dda*, *daa* 型に加えて、*ddaa* 型や *da* 型もあり、水素結合対は、 $g_0^A + g_0^D$ によって ($a \approx p \equiv 1$ と仮定すると)、5 群に分類される。Figure 1 は、(H₂O)₁₂ の異性体の群毎に、水素結合距離(O---HO)と、Dispersion 項および CT 項の関係を示している。各群で特徴的な分布を示しているが、分布の幅は広い。多面体異性体の場合と同様に、隣接水分子とさらにその先の水分子の型に依存した ζ の高次の項によるものである。多面体異性体の場合と違い場合の数が多いので、分かり易い「見方」の工夫が必要である。CT 項のプロットには、例外な一連の点が見いだされるが、対応する「異常点」は Dispersion 項に見つからない。原因については水素結合の構造と関連づけて検討が必要である。一番強い $g_0^A + g_0^D = 4$ は多面体異性体と同様に $dda \leftarrow daa$ であるが、多面体異性体には存在しない 3 の群は、 $dda \leftarrow da$, $ddaa \leftarrow daa$, $dda \leftarrow ddaa$, $da \leftarrow daa$ などである。

当然のことだが、クラスターを構成する水分子の幾何構造も、隣接する水分子の型に依存して系統的に変化する。Figure 2 は、共に dangling OH をもつ *daa* 型と *da* 型の OH の長さ、この分子が水素供与(電子受容)している分子間の電荷移動項の関係を示している。相互作用が強ければ、OH 結合距離は長くなる。勾配は *da* と *daa* でわずかであるが変化している。分子構造が隣接する水分子の型にどのように依存するか解析も必要となることを示している。LPMO PT では Mulliken 解析の電子密度の変化量を計算出来る。水素結合している H 原子の Mulliken 電荷の変化は系統的にわずかな負の値になっている。

水素結合の強さ、クラスターの構造・安定性は、水素供与・受容体のそれぞれに接続している水素結合鎖の型に強く依存している。液界面の水分子や大クラスターの表面分子の特異な振る舞いは、この鎖依存性と関係している。Mulliken 理論に基づいて、簡単なモデルを提案することができたが、実用的なモデルポテンシャルの構築には解決しなければならない問題点があり、さらに大きなクラスターを含む系統的研究が必要である。

¹ PCCP 16 (2014) 11310; PCCP 18 (2016) 19746. ² JPC A 112(2008)2962



3A12

プロトン付加メタノール-水クラスターにおける 水素結合ネットワーク構造発展過程の解明

(東北大・院理¹, 原子輿分子科学研究所²)

○堅田 真守¹, Po-Jen Hsu², 藤井 朱鳥¹, Jer-Lai Kuo²

Investigation of the development process of the hydrogen bond network structures in the
protonated methanol-water mixed clusters

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan²)

○Marusu Katada¹, Po-Jen Hsu², Asuka Fujii¹, Jer-Lai Kuo²

【序】 これまでに、プロトン付加メタノール-水混合クラスター ($H^+M_nW_m$, M = methanol, W = water)を用いて、配位数が異なる分子間に形成される水素結合ネットワーク構造が詳細に調べられてきた。特に混合クラスター内の水を1分子に限定した

$H^+M_nW_1$ クラスターは、質量分析や分光など様々な手法により、構造のサイズ(n)依存性が研究されている。質量分析実験から $n=8, 9$ が魔法数であることが見いだされ [1]、この魔法数クラスターの構造は図1に示すようなメタノールの一次元環に H_3O^+ が内包された multi-ring (MR)構造であると提案されている[1]。このMR構造の検証やその生成開始サイズの確定を目指して、過去に赤外(IR)分光実験と理論計算が行われたが[2]、観測されたスペクトルの質や理論計算との対応に課題が残り、必ずしも明確な結論が得られてはいなかった。

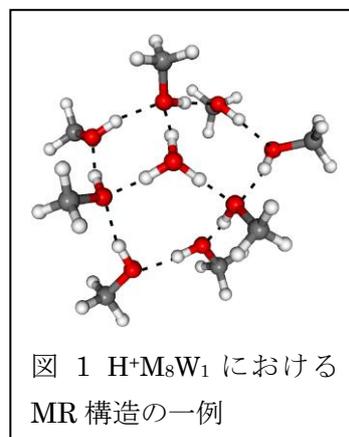


図 1 $H^+M_8W_1$ における
MR 構造の一例

またこのようなプロトン付加 2 成分混合クラスターにおいては、そのプロトン付加サイトの決定も強い興味の対象である。通常、2 成分系におけるプロトン付加はプロトン親和力(PA)がより大きな方の成分 (分子) に起きると期待されるが、近年ではこのような単純な予測から外れる例が複数報告されている[3]。 $H^+M_nW_1$ クラスターもこの場合に該当する。すなわち、メタノールの PA 値は 180 kcal/mol であり、水のそれ(165 kcal/mol)よりも十分に大きい。しかしながら、前述した MR 構造においては、プロトン付加サイトは水となる。一方、より小さなサイズ($n \sim 4$)ではプロトンがメタノール側に局在している方が有利であると知られており[2]、サイズ増大に伴い、優先するプロトン付加サイトの変化 (proton switch) が起きていると考えられる。proton switchを理解するためには単に PA 値だけでなく、クラスターの水素結合ネットワーク構造も合わせて考える必要がある[4]。そのため水素結合ネットワーク構造が依存する温度にも注意を払う必要がある。本研究ではクラスターサイズおよび温度による $H^+M_nW_1$ クラスターの水素結合ネットワーク構造変化を IR 分光実験と理論計算から再検討し、MR 構造の形成過程や proton switch の詳細な解明を行った。

【実験】 $H^+M_{6-10}W_1$ は試料を含む 60 気圧の He-Ar ガスの超音速ジェットと電子イオン化の組み合わせにより生成させた。メタノールの OH 伸縮振動領域から CH 伸縮振動の寄与を取り除くために、試料としてメタノール-d3 を用いた。サイズ選別 IR スペクトルは重連型四重極質量分析

器と赤外解離分光法を組み合わせ測定した。IR スペクトルの温度依存性を観測するために Ar-tagged クラスタ(低温)と bare クラスタ(高温)の 2 種の測定を行った。

【理論計算】 $H^+M_nW_1$ クラスタにおいては、各サイズに非常に多くの異性体(配向異性体を含む)が存在している。そのため実測の IR スペクトルを単一の安定構造により解釈することは困難である。そこで、Harmonic Superposition Approximation (HSA)法を用いて IR スペクトルを計算した。この方法では初めに分子動力学法によりクラスタの安定構造を探索する。得られた安定構造に対して DFT 計算(B3LYP/6-31+G(d))を行い、異性体の相対的なエネルギーを求める。各異性体を調和振動子の集団であるとみなして、それぞれの異性体の分布比を振動子の統計重率によって算出する。ある温度における分布比で重みづけられた異性体の IR スペクトルの総和を取ることにより、異性体の分布を反映した温度依存 IR スペクトル(HSA スペクトル)を得る。計算はコストのため $n=6-8$ に限定して行った。

【結果と考察】 図 2 に HSA スペクトル(赤)と実測の IR スペクトル(黒)を示した。HSA スペクトルは実測を最も再現する温度のものを対応させている。HSA スペクトルは実測をよく再現している。HSA スペクトルは異性体分布を基にして計算しており、このことは計算による異性体のサンプリングの信頼性が高いことを示している。実測と比較から実測したクラスタの温度を決め、HSA 法によって得られた異性体分布からクラスタの水素結合ネットワーク構造を決定した。その結果、 $n=6$ においては、低温(~50 K)、高温(100-150 K)共に MR 構造形成には至らず、 $n=7$ の低温域で初めて MR 構造が形成されるが、高温では異なる構造に変化する。そして $n=8$ 以降で、低温、高温ともに MR 構造が優勢となることがわかった。この結果は高温条件において観測された魔法数の挙動[1]をよく説明している。

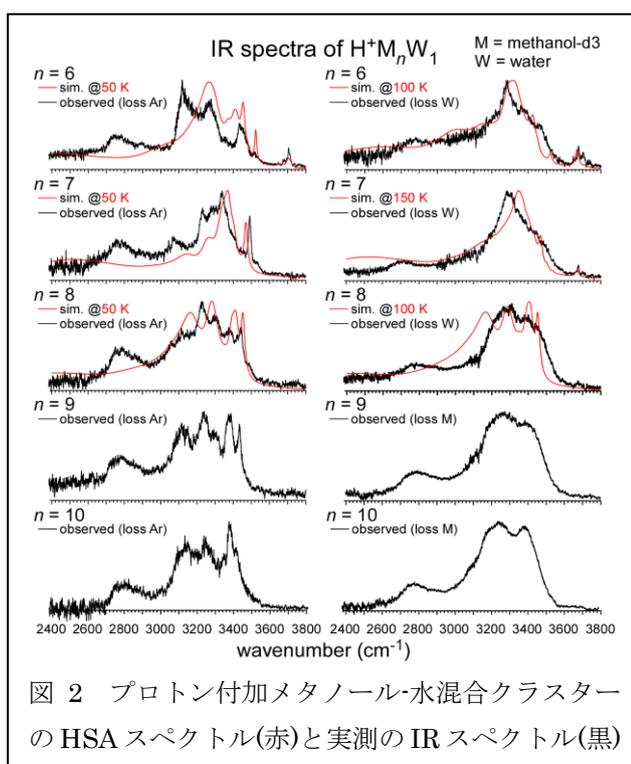


図 2 プロトン付加メタノール-水混合クラスタの HSA スペクトル(赤)と実測の IR スペクトル(黒)

として $n=8$ 以降で、低温、高温ともに MR 構造が優勢となることがわかった。この結果は高温条件において観測された魔法数の挙動[1]をよく説明している。

一方で、プロトン付加サイトの決定は自由 OH 伸縮振動領域のバンドの帰属から行った。自由 OH 伸縮の振動数はメタノールと水で異なる。またプロトン付加サイトは、他のサイトに比べて強い水素結合能をもつため優先的に溶媒和し、 $n > 3$ では決して自由 OH 伸縮振動を示さないと考えることができる。このような解釈から、 $n=6$ では低温時に $MeOH_2^+$ コア、高温時には H_3O^+ コアに変化し、 $n=7$ 以上では常に H_3O^+ コアとなることが分かった。また、HSA 法によって得られたプロトン付加サイトは実験をよく再現した。

[1] W. J. Herron *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3684, (1992). [2] D. Bing *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2323, (2009).

[3] H.-C. Chang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4443, (1999). [4] C. Chaudhuri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7279, (2000).

温度制御した水和フェノールカチオンの光解離分光
—温度による水和構造の変化—
(北里大院理¹・北里大理²)
○来栖諄¹・八木令於名¹・笠原康利²・石川春樹²

Photodissociation spectroscopy of temperature-controlled hydrated phenol cations
(Kitasato Univ.) ○Itaru Kurusu, Reona Yagi, Yasutoshi Kasahara, Haruki Ishikawa

【序】クラスター研究が始まった当初より、気相分子クラスターをモデルとした微視的水和過程の理解を目指した研究が行われてきた。赤外分光の発展により現在では様々な気相分子クラスターの微視的水和構造の決定が可能となっており、次の段階として微視的水和構造に対する温度効果の研究が進められている。例えば次のような温度効果が考えられる。気相分子クラスターは極低温では最安定構造のみが存在する。温度が上昇すると様々な異性体が存在するようになり、さらに異性体間で異性化が起こる。温度による異性化はバルクにおける構造揺らぎと対応づけられるので、微視的水和構造の温度依存性から構造揺らぎの基礎となる情報が得られると期待できる。そこで我々はクラスターの温度を能動的に変えることができる温度可変イオントラップ分光装置を用いて、分光学的情報が既知[1]である水和フェノールカチオン($[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$)について温度制御条件下での分光測定を行ってきた[2]。本講演では $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の結果を中心にスペクトルの温度依存性から微視的水和構造に対する温度効果を議論する。

【実験】本研究では既報の温度可変 22 極イオントラップ分光装置[3,4]を用いて $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ の紫外光解離分光を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は超音速ジェット法とレーザーイオン化法を組み合わせ生成した。その後、1 つ目の四重極質量選別器で目的の水和数のクラスターのみを選別し、温度可変 22 極イオントラップで捕捉した。捕捉されたクラスターの温度は He との多重衝突により制御した。温度制御の後、レーザー光をクラスターに照射し、生じた光解離フラグメントイオンを 2 つ目の四重極質量分析器で選別・検出した。フラグメントイオンをモニターしながら波長掃引し光解離スペクトルを得た。水和構造を議論するために、 $\omega\text{B97X-D/6-311++G(d,p)}$ レベルの密度汎関数理論(DFT)計算による構造最適化と振動解析を行った。得られた局所安定構造(異性体)に対してギブズエネルギーを算出し、温度効果の議論に用いた。

【結果と考察】本実験で測定した温度制御条件下での $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の電子スペクトルを Fig. 1 に示した。測定ではフラグメントイオンとして $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})]^+$ を検出した。トラップに捕捉したイオンの捕捉時間は、検討の結果イオンの温度制御に十分な 5 ms とし、トラップの温度を 20 ~ 150 K までの 30 K 程度ごとに設定して電子スペクトルの測定を行った。 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ は $n = 4$ 以上でフェノールカチオンのプロトンが水側に移動する[1]ため、電子スペクトルにはフェノキシラジカルに由来する振電バンドが観測される。 25340 cm^{-1} に強く現れているバンドが 0-0 バンドである。

20 K で測定したスペクトルを既報のフェノールトリメチルアミンクラスターカチオン ($[\text{PhOH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$) の電子スペクトル[5]と比較したところ、バンドパターンがよく一致していることがわかった。 $[\text{PhOH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ には異性体が存在しないので、20 K で測定したスペクトルには1種類の $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ が現れていると考えられる。

バンドパターンに注目すると、20 K と 50 K のスペクトルでは変化が見られなかった。80 K になると高波数側に新たなバンドが現れ、温度の増加とともに強度を増し、150 K で同程度となった。この結果は、少なくとも2種類の異性体が存在し、その相対分布が温度によって大きく変化することを示している。

これらの異性体の水和構造について調べるために DFT 計算を行った。これまでに36個の安定構造が得られており、これらの構造は水素結合の結合様式の違いから、Fig. 2 に示すように環+鎖構造、複環構造、鎖状構造の3つのグループに分けることができる。これらの構造の温度依存性を議論するためにギブズエネルギー計算を行い各グループの温度ごとの相対分布を算出した。低温では環+鎖構造が優勢となり、温度が高くなると鎖状構造が優勢となることわかる。この変化は、鎖状構造における水素結合構造が柔軟で高温になるとエントロピー的に有利になることで理解できる。本実験で得られたスペクトルと比較すると、20 ~ 50 K でスペクトルに変化が見られないこと、150 K 付近で2種類の異性体が同程度に存在していること、という実験事実をよく再現している。つまり、実験で得られた異性体分布の温度依存性を説明しているといえる。

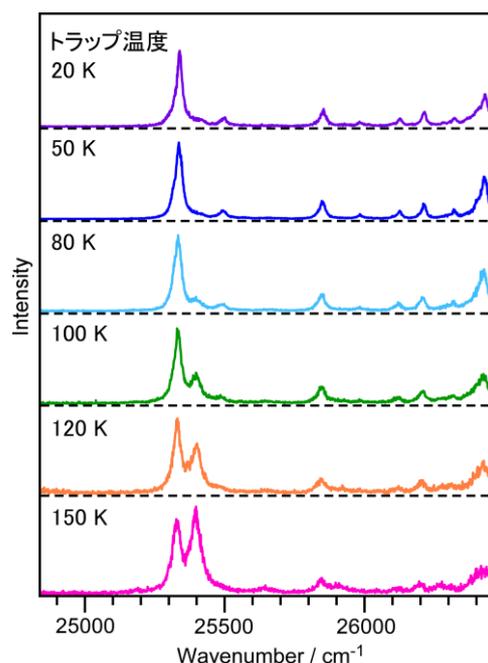


Fig. 1 $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の電子スペクトル

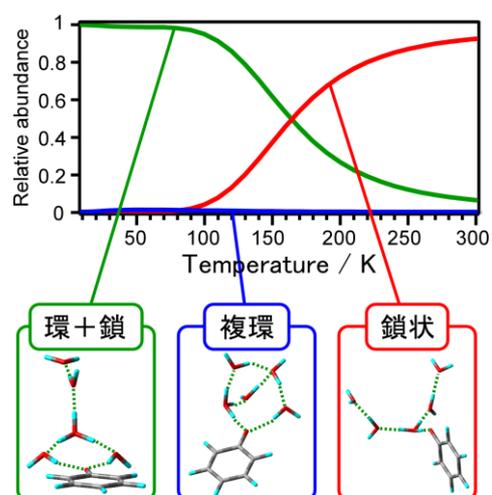


Fig. 2 水素結合様式から分類される3つのグループとその相対分布

- [1] S. Sato, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **100**, 4765 (1996).
- [2] 八木令於名ら, 第9回分子科学討論会 1A09 (2015).
- [3] A. Fujihara, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [4] H. Ishikawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).
- [5] S. Sato, *et al.*, *Spectrochim. Acta, Part A.* **50A**, 1413 (1994).

3A14

プロトン付加ジベンジルアミンとそのクラウン エーテル擬ロタキサンの極低温気相紫外分光

(広大院理) ○井口佳哉, 江幡孝之

Cold UV Spectroscopy of Protonated Dibenzylamine-Crown Ether Pseudo-Rotaxanes in the Gas Phase

(Hiroshima Univ.) ○Yoshiya Inokuchi and Takayuki Ebata

【序】クラウンエーテル (CE) は、そのキャビティ内に種々のゲストを捕捉する性質を利用して、超分子化学におけるビルディングブロックとして使用されている。CE を使用した超分子で興味深いものの一つがロタキサン (図 1) である[1]。ロタキサンは軸状分子が環状分子の中を貫通した構造をもち、CE は環として、またプロトン付加 2 級アミンは軸として、頻繁に利用されている。ロタキサンはその特徴的な構造から、分子モーター、スイッチなどへの利用を目指した研究が盛んに行われており、その意味でロタキサンの分子間相互作用や励起状態ダイナミクスは非常に興味深い。本研究では、我々が開発した極低温冷却四重極イオントラップ (QIT) を用い[2]、プロトン付加ジベンジルアミン (dibenzylamine \cdot H⁺, dBAMH⁺) と CE (図 2 参照) の錯体の極低温 (~10 K) 気相紫外スペクトルを観測した。これにより、dBAMH⁺-CE 擬ロタキサン形成の原因や、そのコンフォメーション、分子間相互作用を明らかにすることを目的として研究を行った[3]。なお、図 3 中の CE のうち、dBAMH⁺と擬ロタキサンを形成するのは 24C8 のみであると報告されている[1]。

【実験】dBAMH⁺・PF₆⁻と CE のメタノール溶液を調製し、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法によりイオン錯体を生成させ、オクタポールイオンガイド

(OPIG1) により 100 ミリ秒間イオンを蓄積する。その後パルス的に取り出されたイオンは QIT へと導入される。QIT はヘリウム冷凍機により ~4 K まで冷却され、ヘリウムガスが導入されている。ここにイオンを 90 ミリ秒捕捉し、冷却する。冷却されたイオンに紫外レーザーを照射し、直後に QIT より取り出して飛行時間型質量分析計により質量選別する。解離生成する娘イオンの収量を紫外レーザーの波数に対してプロットすることにより、イオン包接錯体の紫外光解離 (UVPD) スペクトルを観測した。

【結果と考察】図 3 に dBAMH⁺モノマーおよびその CE 錯体の UVPD スペクトルを示した。いずれのスペクトルも非常にシャープな振電バンドを示していることがわかる。dBAMH のスペクトルを見ると、37300–37500 cm⁻¹ の領域に 3 本の強いバンドが観測さ

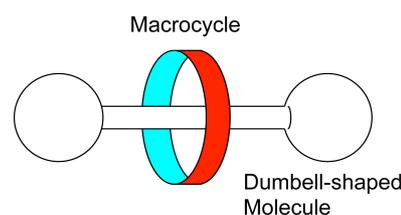


図 1 ロタキサン

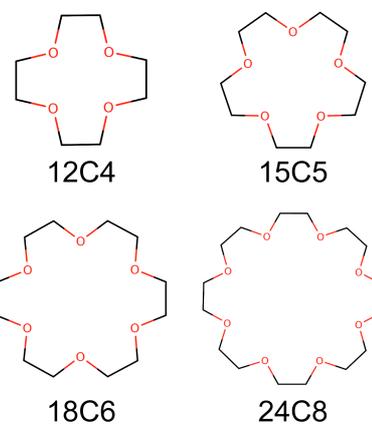


図 2 構成分子

れた。図 4 に量子化学計算で得られた dBAMH⁺の安定構造を示す。UVPD スペクトルに現れた3本のバンドは、コンフォーマーA および B に帰属することができる。CE との錯体のスペクトルはそれぞれ非常に異なる形状を示している。オリジンバンド付近 (37200–37600 cm⁻¹) を比較すると、18C6 錯体は強いオリジンバンドが1本だけ観測されており、コンフォーマーが1種類であることが示唆される。また、15C5 錯体は数多くのバンドが観測されているが、これらは 25 cm⁻¹ の間隔をもつプログレッションと帰属することができ、これも1種類にコンフォーマーに帰属することができよう。一方、12C4 と 24C8 錯体のオリジンバンド付近のスペクトルは非常に混み合っており、複数のコンフォーマーの存在が予想される。図 3 の各パネルに、量子化学計算によって予想された各錯体中の dBAMH⁺のコンフォメーションを示した。12C4、15C5 錯体は、dBAMH⁺では最も不安定なコンフォーマーC をとり、NH₂⁺の

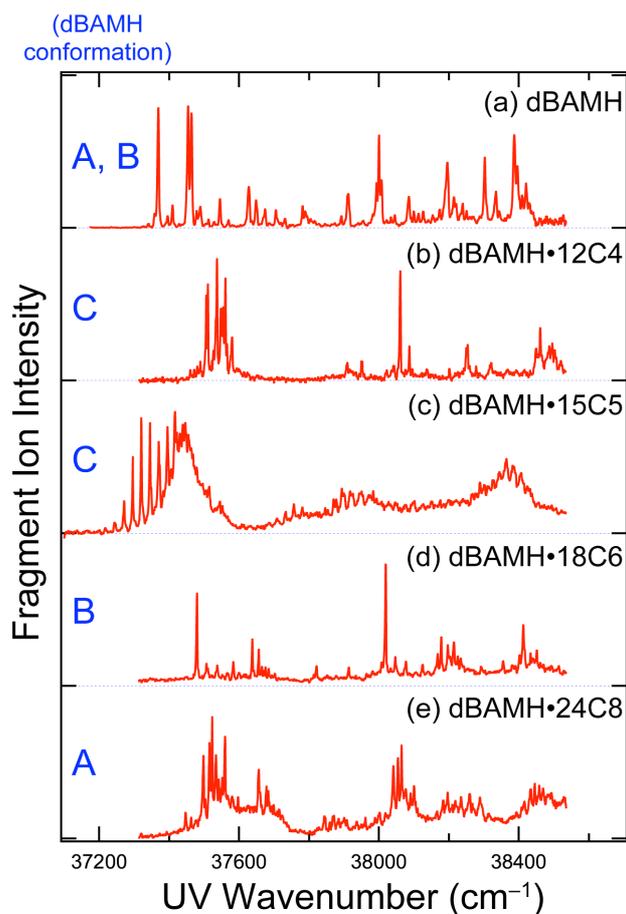


図 3 dBAMH⁺とその CE 錯体の UVPD スペクトル。

先に CE が水素結合した構造となっている。一方、18C6 ではコンフォーマーB をとり、24C8 ではコンフォーマーA となり擬ロタキサンを形成する。この計算結果と UVPD スペクトルを比較すると、そのスペクトル形状との間に明

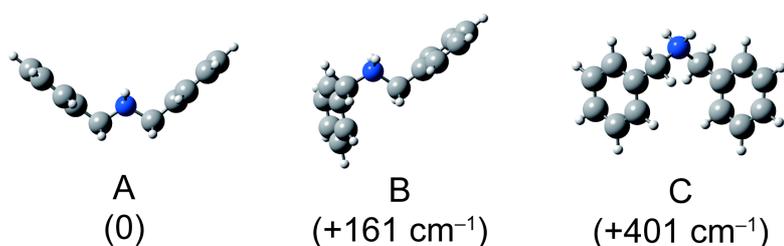


図 4 dBAMH⁺の安定構造。括弧内は相対エネルギー。

確な対応関係を見出すことはできなかった。しかしながら、極低温冷却しシャープな紫外スペクトルを観測することにより、24C8 が複数のコンフォメーションをとりうるということが明らかとなった。擬ロタキサンを形成することはエントロピー的には不利な反応であるが、錯体が複数のコンフォメーションをとりうることはエントロピー的に有利に働き、溶液中で dBAMH⁺と 24C8 が擬ロタキサンを形成する理由の一つとなっていると考えられる。

3A15

18-Crown-6 の中性ゲスト分子に対する Induced-fit 包接と分子認識能力 (広島大院・理) ○森島史弥、井口佳哉、江幡孝之

The molecular recognition ability of 18-Crown-6 for neutral guest molecules under Induced-fitting process

(Hiroshima University) ○Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

I.序論 クラウンエーテル(CE)は $-(CH_2-CH_2-O)-$ をユニットとした環状エーテル分子であり、水溶液中のイオン種に対してサイズ選択的包接やキラル選択的包接を示すホスト分子として広く知られている。我々の研究室では CE が中性分子に対してもサイズおよび形状選択的包接を示すことを見出し^[1]、更に 18-Crown-6(18C6)が、複数の配座異性体を持つ中性分子との錯体形成過程において配座異性体選択的包接を示すこと、及びその包接過程が Induced-fit で説明できることを明らかにした^[2]。今回我々はホスト分子に 18C6、ゲスト分子にチラミン(TA)とチロソール(TS)を選び、包接錯体の形成を試みた。TA と TS は図 1 に示すように同一な炭素骨格を持つ分子であり、取り得る立体配座も等しく分子内に 2 つの水素結合サイトを持つが、アルキル鎖末端の置換基のみが異なる。本研究では、このような局所的な分子構造の違いを持つゲスト分子を 18C6 がどのように認識し包接錯体を形成するかを明らかにすることを目的とした。

II.実験 超音速ジェット法により生成された極低温気体試料分子に紫外・赤外レーザーを導入し、電子励起及び振動スペクトルを観測した。ホスト及びゲスト分子はそれぞれ別の試料室に封入され、独立に加熱して蒸気圧を制御し、He キャリアガスとともに背圧 3.5 atm で真空中にノズルからパルスとして噴出させ錯体を形成した。これらによって得た結果を、並列して行った理論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を決定した。

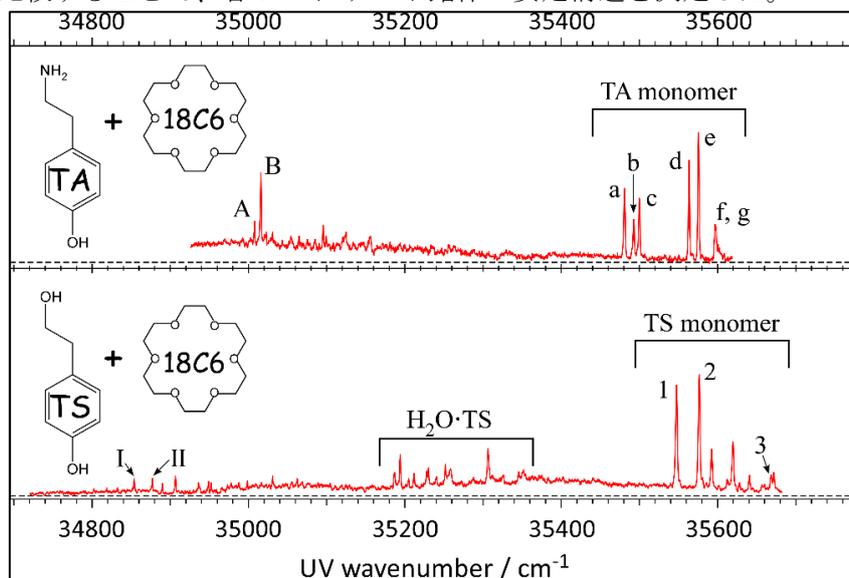


図 1 (上) TA 単体と TA・18C6 錯体, (下) TS 単体と TS・18C6 錯体の LIF スペクトル。

III.結果 図 1 (上)に TA 単体と 18C6・TA 錯体の $S_1 \leftarrow S_0$ LIF スペクトルを示している。バンド (a-g)はそれぞれが 7 種の conformer に帰属される TA 単体由来の(0, 0)バンドである。18C6・TA 錯体のバンドは単体から $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ red-shift した位置にバンド A, B として現れ、種々の分光法によりそれぞれを TA・18C6 1:1 錯体の異なる isomer の(0, 0)バンドに帰属した。同様に、図 1 (下)

に TS 単体と 18C6・TS 1:1 錯体の LIF スペクトルを示す。バンド(1-3)は 3 種の conformer に由来する TS 単体の(0, 0)バンドであり、バンド I, II が 18C6・TS 錯体の異なる isomer の(0, 0)バンドに帰属された。TA, TS 分子が 18C6 と錯体を形成すると、観測される isomer(conformer)数がそれぞれ 7→2、3→2 へと減少しており、どちらの系においても 18C6 のゲスト分子に対する conformer 特異性がみられた。

【18C6・TA】 図 2 に(a) TA 単体と(b) 18C6・TA 錯体の OH/NH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。TA 単体で観測される free OH の伸縮振動が 18C6・TA 錯体では $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ red-shift した領域に現れており、これは TA 分子の OH 基と 18C6 間で水素結合が形成されたことを意味している。一方、NH 基がエーテル酸素と水素結合を形成した場合に現れると予想される $3250\text{-}3350 \text{ cm}^{-1}$ 周辺に NH バンドが観測されておらず、錯体中の TA の NH_2 基が 18C6 と水素結合をしていないことが示唆される。図 2 左側に示す計算により得られた 18C6・TA 錯体の最安定構造では、 NH_2 基と 18C6 の間に水素結合は形成されておらず以上の実験結果を良く再現している。

【18C6・TS】 図 2 には(c) TS 単体と(d) 18C6・TS 錯体の IR スペクトルも示してある。TS 単体の IR スペクトルには、フェノール側・アルコール側 OH の二つの伸縮振動バンド($\nu_{\text{Phe.OH}}$, $\nu_{\text{alc.OH}}$) が free OH の領域に観測されているのに対して、18C6・TS 錯体では free の OH 振動は観測されていない。図 2 (d)に 2 本以上の OH 伸縮振動が観測されているが、これは OH 伸縮振動と分子間振動のコンビネーションバンドであると考えられる^{[1], [2]}。観測された分子間振動数の解析から 3387 , 3551 cm^{-1} のバンドがそれぞれ $\nu_{\text{Phe.OH}}$, $\nu_{\text{alc.OH}}$ の伸縮振動の基音振動数であると帰属し、単体の OH 伸縮振動からの red-shift 値は両 OH 基ともが 18C6 と水素結合を形成していることを示していた。図 2 右側に示す 18C6・TS 錯体の最安定構造もこれらの実験結果を良く再現している。

以上の結果から、18C6 は骨格構造が同一であってもゲスト分子の局所的な置換基の違いを認識し、それを基に包接様式を変化させる能力を有することを解明した。講演では包接錯体の構造を基にこれらの錯体形成過程が Induced-fit で説明できることと、その包接過程に関係する分子間相互作用についてより詳細に議論する。

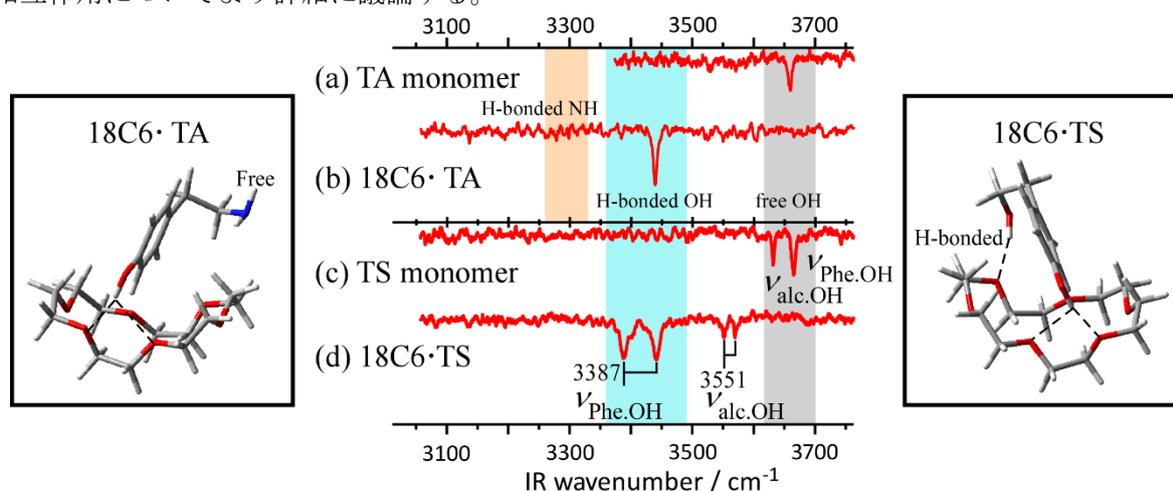


図 2 TA, TS 単体と 18C6・TA, ・TS 錯体の赤外スペクトルと各錯体の最安定構造

参考文献 [1] *J. Phys. Chem. Letters*, **2012**, *3*, 1414-1420.

[2] *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 8027-8038

3A16

ペンタン-水クラスターの赤外分光：ペンタン正イオンにおけるプロトン供与性の増大

(東北大院・理) ○遠藤寛也、松田欣之、藤井朱鳥

Infrared spectroscopy of the pentane-water cluster cations : Enhancement of the proton donor ability of the pentane cation

(Tohoku University) ○Tomoya Endo, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fuji

【序】 最近我々はペンタン (C_5H_{12}) 正イオンにおいて、正電荷の非局在化により、CH結合のプロトン供与性が増大することを見出した[1]。このプロトン供与性の増大はCH結合の結合性 σ 電子の非局在化によって、 σ 軌道の電子密度が低下し、CHの結合力の低下と水素原子の部分電荷の増大が引き起こされることに起因する。この結果、プロトン供与性が増大したCH結合の伸縮振動バンドは、赤外スペクトルにおいて低波数シフトと強度の増大を示す。

本研究では、ペンタン正イオンにおけるCHのプロトン供与性を調べることを目的として、ペンタン正イオンの水和クラスター($[C_5H_{12}(H_2O)_n]^+$, $(n=1-3)$)の赤外解離分光を行った。水クラスターは、サイズの増加とともにプロトン親和力が増すため、プロトン移動のクラスターサイズ依存性を調べることで、プロトン供与性の尺度を得ることができる。またクラスター正イオンに対して構造最適化、基準振動数計算、およびGRRM法[2]によるイオン化後の反応経路探索を行った。それらの結果からペンタン正イオンのCHと水分子との間の相互作用およびCHのプロトン供与性について議論する。

【実験】 ペンタン正イオンの水和クラスターの赤外解離分光には、タンデム型四重極質量分析器を用いた。超音速ジェットの真空槽中への噴射により生成した中性のペンタン水和クラスターに対し、118 nmの真空紫外光を照射して光イオン化させる。そこで生成したペンタン水和クラスター正イオンを初段の四重極質量分析器に通し、目的サイズのクラスター正イオンのみを選別する。その後、目的のクラスター正イオンに対し、赤外解離分光を行う。赤外遷移によって誘起された振動前期解離によ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する。そのイオン信号を観測しながら赤外波長を掃引することで目的のサイズのクラスター正イオンの赤外スペクトルが得られる。

【結果】 図1に、(a) $[C_5H_{12}-(H_2O)_1]^+$ の赤外スペクトルと図に示す最安定構造の(b)基準振動計算結果を示す。最安定構造の基準振動計算結果は観測された赤外スペクトルをよく再現している。最安定構造はペンタンのプロトンをペンチルラジカル(C_5H_{11})と水分子が共有した構造である。この共有されたプロトンの振動は 1200 cm^{-1} に計算されており、観測された赤外スペクトルの領域にはそのバンドは現れない。

図2に、(a) $[C_5H_{12}-(H_2O)_2]^+$ の赤外スペクトルと(b)その最安定構造による基準振動計算結果を示す。実測の赤外スペクトルには、 2800 cm^{-1} より低波数側に広がるブロードなバンドが観測され

た。最安定構造はペンタン正イオンからプロトンが水二量体側へと移動し、ペンチルラジカルとプロトン付加水クラスターが結合した構造である。観測されたブロードなバンドは最安定構造におけるペンタン正イオンの CH から水分子へと移動したプロトンの振動に帰属される。

図 3 に、(a) $[\text{C}_5\text{H}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ の赤外スペクトルと、(b) 最安定構造による基準振動計算結果を示す。最安定構造はペンタン正イオンから水部分へプロトンが移動した構造である。実測のスペクトルにおいて 2800 cm^{-1} 以下の低波数領域に強度の大きな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ペンタン正イオンから水分子へと移動したプロトンの伸縮振動バンドに帰属される。

このように、 $[\text{C}_5\text{H}_{12}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ では、水分子とペンチルラジカルがプロトンを共有し、水分子が 2 個以上のクラスターでは、ペンタンのプロトンが水分子に移動したプロトン移動型の構造を形成することがわかった。この結果はペンタン正イオンの CH が高いプロトン供与性を持っていることを示している。講演では実験で得られた赤外分光の結果に加え、反応経路探索およびプロトン移動反応座標についてのポテンシャルエネルギー曲線についての理論計算の結果とあわせて考察し、ペンタン正イオンの CH のプロトン供与性の増大について議論する。

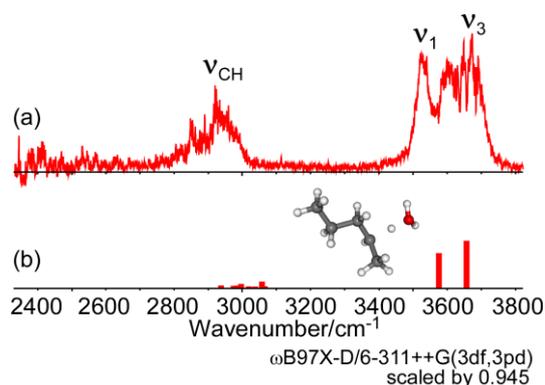


図 1 $[\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

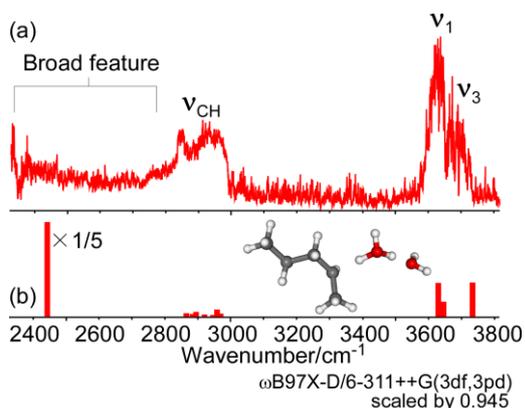


図 2 $[\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

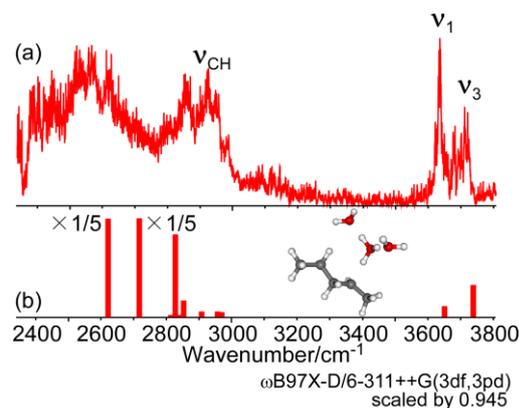


図 3 $[\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ の (a) 赤外スペクトルと (b) 最安定構造についての基準振動計算

[1] Min Xie et al., 第 9 回分子科学討論会、2A05

[2] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

3A17 ペンタン二量体正イオンの赤外分光研究

(東北大院・理) 松田欣之, 遠藤寛也, 藤井朱鳥

Infrared spectroscopy of pentane dimer cation

(Tohoku University) Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Asuka Fujii

【序】これまで我々は、トリメチルアミン二量体やジエチルエーテル二量体のイオン化において、エネルギー障壁なく CH 結合からのプロトン移動が起こることを明らかにしてきた。[1,2] このエネルギー障壁のないプロトン移動反応は、それら非プロトン性分子のイオン化において CH のプロトン供与性が著しく増大していることを示す。また最近、飽和炭化水素であるペンタン正イオンの水和クラスターにおいて、CH から水分子へプロトン移動という、ペンタン正イオンにおける CH のプロトン供与性の増大を示す結果を得た。[3] 前例のトリメチルアミンやジエチルエーテルはプロトン受容原子であるヘテロ原子を持つが、ペンタンは炭素と水素のみで構成された飽和炭化水素であり、プロトン受容原子を持たない。しかしながら上記のペンタン正イオンの水和クラスターの研究において、ペンタン二量体正イオンが安定に生成することが質量分析により確認され、ペンタン二量体正イオンがどのような構造を形成するのかという疑問が生じた。

そこで本研究では、ペンタン二量体正イオンの構造解析を目的として、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法を用いて、ペンタン二量体正イオンの赤外分光を行った。またペンタン二量体のイオン化過程における異性化反応を理解するため、前駆体である中性のペンタン二量体の赤外スペクトルの観測及び異性化反応経路の量子化学計算も行った。それらの結果を基に、ペンタン二量体正イオンの構造、異性化反応、解離反応について考察する。

【実験】中性および正イオン状態のペンタン二量体の赤外スペクトル観測には、VUV 光イオン化検出赤外解離分光法 [3]を用いた。この方法では、超音速ジェット中に生成した分子を VUV 一光子(118 nm)でイオン化し、イオン信号を質量分析計によりサイズ選別してモニターする。赤外光を入射することにより誘起された振動遷移は、続いて起こる振動前期解離により、モニターするイオン信号強度の変化として観測される。赤外光を VUV 光イオン化より時間的に先に入射することにより中性分子の赤外スペクトルが観測できる。赤外光を VUV 光イオン化より遅延させて入射することにより正イオンの赤外分光ができる。

構造最適化、基準振動計算、NBO 計算には、Gaussian 09 を用いた。イオン化誘起異性化反応経路の計算は、GRRM 法[4]を用いて行った。

【結果】図 1 に VUV 光イオン化検出赤外分光法によって観測された中性ペンタン二量体の赤外スペクトルを示す。この領域のスペクトルにおいて、CH 伸縮振動バンドのみが観測されていることから光イオン化によるペンタン二量体正イオン生成の前駆体は、中性のペンタン二量体であることが確認できる。

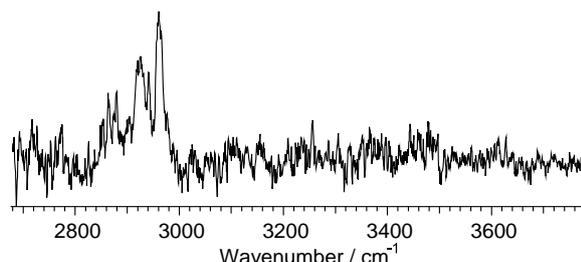


図 1 中性のペンタン二量体の赤外スペクトル

図 2 に(a)ペンタン二量体正イオンの赤外スペクトルと(b)図中の最安定構造についての振動スペクトルの計算結果を示す。図 2(a)のスペクトルには、2800~3000 cm^{-1} 付近に構造を持つ CH 伸縮振動バンドと 3000 cm^{-1} から低波数域に広がる強度の強い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、図に示す最安定構造の 2 つの水素原子の振動モード(1859 cm^{-1})に帰属される。この構造は、3 位の炭素と結合している水素原子が互いに分子間で接近した構造であり、1859 cm^{-1} の振動はそれら 2 つの水素原子が同位相で振動するモードである。Natural Bond Orbital (NBO)計算により、それら 2 つの水素原子間に共有結合性の相互作用があり、正電荷が 2 量体内で共有されていることが示された。このように、ペンタン二量体正イオンは、異なる分子間の二つの水素原子が部分的な共有結合性を帯びて結ばれるという特異な構造を持つ。

図 3 に 118 nm 光イオン化により観測された質量スペクトルを示す。ペンタン二量体正イオンの質量ピーク($m/z=144$)とともに、水素 2 原子が解離した質量ピーク($m/z=142$)が観測された。118 nm の光子エネルギーとペンタン二量体の断熱イオン化エネルギーのエネルギー差を考慮すると 2 つの水素原子が独立に解離することは出来ない。よって $m/z=142$ の質量ピークは、ペンタン二量体正イオンから水素分子が解離して生じたフラグメントと帰属される。このようにペンタン二量体のイオン化においては、異なる分子の二つの水素原子間に共有結合性の相互作用が生じ、続いて水素分子の脱離が起きることが分かった。水素分子脱離は有機分子のイオン化に伴ってしばしば観測される過程であるが、本研究ではその前駆体構造を捉えることに成功したといえる。

講演では、赤外分光結果と共に、構造最適化、基準振動計算、NBO 計算の結果を合わせて考察し、イオン化過程における上記の安定構造への異性化反応経路や水素分子脱離反応について、詳細な議論を行う予定である。

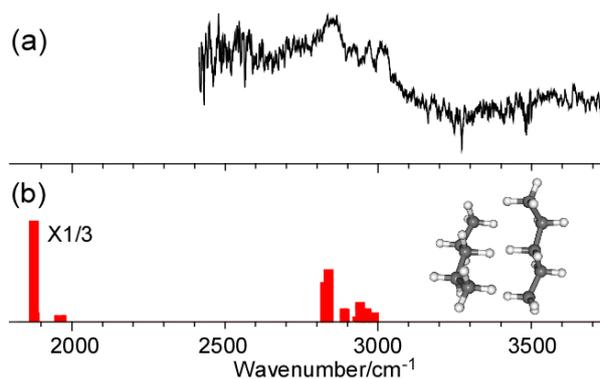


図 2 (a)ペンタン二量体の赤外スペクトルと(b)wB97X-D/6-311++G(3pd,3df) レベルの DFT 計算で得られた図中の最安定構造についての振動計算の結果。計算された振動数のスケールリング因子は、0.945。

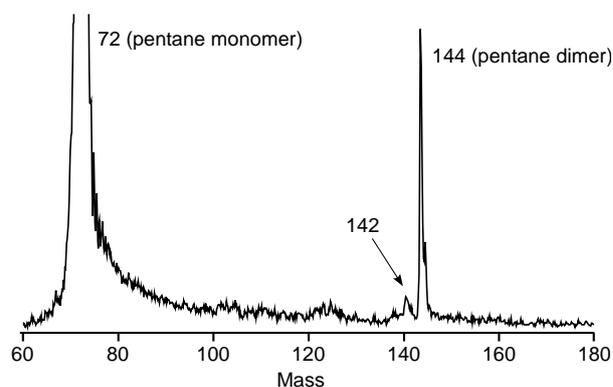


図 3 ペンタン単量体および二量体の質量スペクトル

[1] Matsuda et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 9619 (2014). [2] Matsuda et al. J. Phys. Chem. A, 119, 4885 (2015). [3] 遠藤ら、本討論会 3A16. [4] Ohno and Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

3A18

プロトン付加 2 成分クラスターにおける ヒスチジンの水素結合構造およびイオン状態

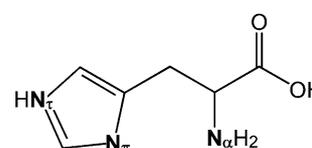
(北里大院理¹・北里大理²)

近藤 誠¹・清水 拓駿²・加藤 凌太¹・笠原 康利²・○石川 春樹²

Hydrogen-bonded structures and ionic states of protonated binary clusters of histidine

(Kitasato Univ.) Makoto Kondo, Takutoshi Shimizu, Ryota Kato,
Yasutoshi Kasahara, ○Haruki Ishikawa

【序】ヒスチジン(His)は、側鎖にイミダゾール環を有するアミノ酸で、しばしば酵素反応における活性中心となる。このことから、生物学的メカニズムにおいて His の分子間相互作用および分子構造が重要な役割を果たしていることが考えられる。右図に示したように、His はイミダゾール環に 2 つの N 原子 (N_{π} , N_{π}) を持ち、



ヒスチジン

との間にプロトンを共有した分子内水素結合を形成することが可能であり、His の特徴の 1 つとなっている。我々は His の分子間相互作用および分子構造の詳細な知見を得ることを目的として、His を含むプロトン付加 2 成分クラスターの赤外スペクトル測定と理論計算により His の水素結合構造とイオン状態に関する研究を行ってきた[1]。その結果、分子間水素結合が分子内水素結合に与える影響や双性イオン (zwitterion) 状態の形成に関する知見が得られたので、それらをまとめて報告する。

【実験・計算】本研究ではヒスチジンと種々のプロトン受容分子のメタノール溶液を試料とした。プロトン付加 2 成分クラスターの生成にはエレクトロスプレーイオン化法を用い、既報のイオントラップ分光装置[2,3]を用いて、赤外光解離分光を行った。また、量子化学計算による構造最適化および基準振動解析を行った。計算レベルは M05-2X/6-311++G(d,p)とした。実測の赤外スペクトルとの比較の際には、室温におけるギブズエネルギーを算出し、異性体の相対分布を考慮した。

【分子内水素結合におけるプロトン付加位置と分子間水素結合位置の関係】

図 1 に本研究で測定した His-H⁺-MeOH の赤外スペクトルを示した。図中に示した帰属から、イミダゾール環の $N_{\pi}H$ に MeOH が受容体として水素結合した $N_{\pi}H$ 結合型の異性体が優勢に存在しており、分子内水素結合した $N_{\pi}H$ 伸縮バンドが現れていることからプロトンはイミダゾール環の N_{π} に付加していることがわかった。また弱いながらも自由 $N_{\pi}H$ 伸縮バンドが現れたことか

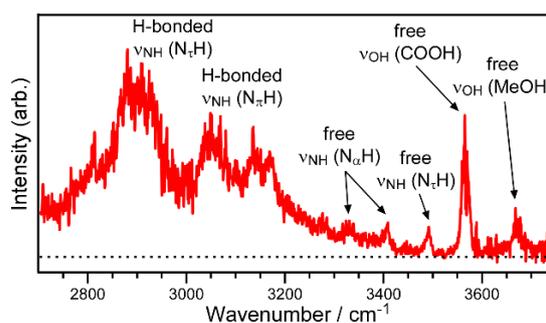


図 1 His-H⁺-MeOH の赤外スペクトル

ら、カルボキシル基に MeOH が付加した OH 結合型の異性体も存在することがわかった。OH 結合型の HisH⁺の自由 N_εH 伸縮バンドの振動数は OH 結合型がより多く存在する His-H⁺-CH₃COOH の測定で確認した。OH 結合型の異性体では、分子内水素結合のプロトンはアミノ基の N_αに付加していることが計算から示された。この結果は分子間水素結合位置と分子内水素結合におけるプロトン付加位置の間に強い相関があることが示している。そこでプロトン親和力の異なる分子(H₂O, MeOH, NH₃)と His を含んだプロトン付加 2 成分クラスターの量子化学計算を行い、分子間水素結合の影響を検討した。その結果、予想通り N_εH 結合型は N_εにプロトンが付加した構造を安定化し、逆に OH 結合型は N_αにプロトン付加した構造を安定化することが明らかとなった。

【気相中における His の zwitterion 状態の探索】

アミノ酸は水溶液など凝集系では zwitterion 状態となることが多いが、通常気相では zwitterion 状態は不安定であり、その観測例も少なく興味を持たれる。上記の研究を進めていく上で、プロトン親和力の高い分子と水素結合すると His が zwitterion を形成することが示唆された。そこで、1-メチルイミダゾール (1Meim)、トリメチルアミン (TMA) を受容体とした HisH⁺クラスターについて赤外スペクトルの測定から zwitterion 状態の存在を検討した。図 2 にその結果を示した。比較のために MeOH とのクラスターの赤外スペクトルも示している。3500 cm⁻¹ 付近のバンドは His または HisH⁺の自由 N_εH 伸縮振動、3565 cm⁻¹ 付近のややブロードなバンドは自由 OH 伸縮振動である。プロトン受容分子のプロトン親和力が大きい分子では、自由 OH 伸縮バンドの相対強度が小さくなっていることが明らかである。この結果は、これらのクラスターにおいて OH 結合型構造が安定であり、特に His-H⁺-TMA では OH 結合型の異性体のみ存在していることを示している。図 3 に量子化学計算で得られた His-H⁺-TMA の最安定構造を示した。この構造では、TMA がプロトンを引き抜き、His が zwitterion 状態となっている。したがって、本研究で観測した His-H⁺-TMA が気相状態で zwitterion 状態となっていることが強く示唆された。

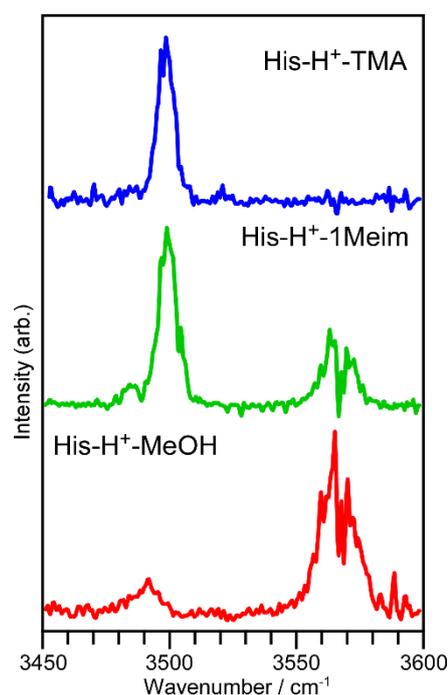


図 2 HisH⁺ 2 成分クラスターの赤外スペクトル

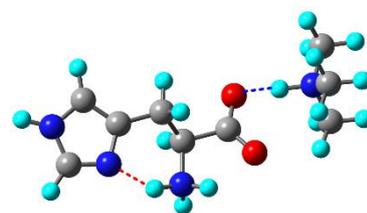


図 3 His-H⁺-TMA の最安定構造

- [1] 近藤 誠, 笠原 康利, 石川 春樹 第 8 回分子科学討論会 2P013 (2014),
第 9 回分子科学討論会 1A02 (2015).
- [2] Fujiwara, et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8169 (2009).
- [3] Ishikawa, et al., *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234 (2011).