

## 液滴分子線赤外レーザー蒸発法を利用したヘムタンパク質の気相共鳴 ラマン分光

学習院大理

○浅見祐也、河内宜志、河端里奈、河野淳也

### Gas phase resonance Raman spectroscopy of heme protein by IR-ablation of droplet beam

○Hiroya Asami, Norishi Kawauchi, Rina Kawabata, Jun-ya Kohno

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, Japan*

**【Abstract】** Gas phase spectroscopy is a powerful tool for discussing the fundamental structures and properties free from solvent molecules. Recently IR-UV double resonance spectroscopy combined with ESI is successfully used toward a structural analysis of a short partial peptide of the adrenergic receptor. However such vibrational spectroscopy is ineffective toward huge biomolecules like protein and DNA, due to their numerous vibrational freedom. To overcome this problem, focusing on a key structure of huge molecule is essentially needed. In this study, we have developed a new spectroscopic technique for the measurement of gas-phase fluorescence/Raman spectrum based on IR-laser ablation of droplet beam. Consequently, a resonance Raman spectrum of myoglobin, which is one of heme protein, have been successfully measured in the gas phase. Compared with quantum chemical calculation, the observed vibrational bands have been assigned to the C-C stretching modes of porphyrin ring and the COO stretching mode of carbonyl group in myoglobin.

**【序】** 近年の生体分子の気相分光は、ESI 法を利用した安定で非破壊的な気化法の確立に伴い、飛躍的な進歩がみられる。現在では分子量が 1000 程度のペプチドに対して、ESI 法と赤外分光法を組み合わせるアプローチが主流となっているが、タンパク質レベルの大自由度系にこれを適用するには未だ十分な分光法となっていない。そこで本研究では大自由度系に適用可能な新たな気相分光法として、液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた気相蛍光/ラマン分光装置を開発した。またこの装置を用いてヘムタンパク質として知られるミオグロビン(Mb)の共鳴ラマンスペクトルを気相で測定することに成功した。これまでの研究で我々は、気相 Mb 正イオンの紫外光解離分光により、その紫外吸収は 395 nm( $\sim 25310\text{ cm}^{-1}$ )付近に存在することを既に確かめた[1]。これは Mb 内のヘム構造が持つ吸収(Soret 帯)と考えられ、その吸収強度は非常に大きいことがよく知られている。本研究ではこの吸収を用いて、トラップされた  $\text{Mb}^{2+}$  イオンの共鳴ラマンスペクトルの測定を行った。Mb の分子量は 17858 と非常に大きく、その振動自由度も膨大であるが、ヘム構造周囲の振動情報にのみ着目すれば、その微細構造も含めて構造情報の抽出が可能であると予想される。この点で Mb の構造解析に共鳴ラマン分光を用いることは大変有意義な手法と考えられる。

**【方法】** 図 1 に開発した液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた気相蛍光/ラマン分光装置を示す。10 mM の塩酸中に Mb を 100  $\mu\text{M}$  溶解させた試料水溶液(pH 2.1)を作成した。この水溶液を市販の液滴ノズルから 10 Hz でパルス射出し、直径 70  $\mu\text{m}$  の液滴を生成した。この液滴をメカニカルブースターポンプ及びターボ分子ポンプで  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr 程度に差動排気された真空槽へ導入した。この真空内にはエンドキャップ及びリング電極から成る静電トラップ/加速電極を設置した。2 つのスキマーを介し

てこの電極部へ誘導された液滴に、水分子の吸収帯である  $3586\text{ cm}^{-1}$  に波数を合わせた赤外レーザー光を照射した。気相単離された Mb 正イオンは、リング電極部に印加された高周波電圧(120 kHz, 1.18 kV<sub>p-p</sub>)によって 70 ms トラップされ、リフレクトロン型の飛行時間型質量分析計により観測した。本研究では、Mb<sup>2+</sup>イオンを価数選択的にトラップし、これに紫外レー

ザー光(395 nm)を照射して共鳴ラマン散乱光の観測を行った。この共鳴ラマン散乱光はリング電極上部に設置されたレンズ、直角プリズム、コリメータレンズで光ファイバーへと集光し、分光器(リツー応用(株), MC-10N)に導入した。分光器直前にはカットオン波長が 405 nm のロングパスフィルターを設置して、効率的にレイリー散乱光を除去した。得られたスペクトルを解析するため、量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いて Mb ヘムの安定構造とその共鳴ラマンスペクトル(395 nm 励起)を B3LYP/cc-pVDZ レベルで見積もった。

【結果・考察】図 2 に得られた Mb<sup>2+</sup>イオンの気相共鳴ラマンスペクトルを示す。測定の結果、1000~2000  $\text{cm}^{-1}$  の領域に 5 つの特徴的なバンドが観測された。これらのバンドを帰属するため、Mb ヘム構造(616 m/z)に対して量子化学計算を行った。その結果、1000~1800  $\text{cm}^{-1}$  の領域にある 4 つのバンドは全てヘム構造のマーカースバンド[2,3]として知られる C<sub>α</sub>-N, C<sub>α</sub>-C<sub>m</sub>, C<sub>β</sub>-C<sub>β</sub>に帰属でき、1952  $\text{cm}^{-1}$  はカルボン酸基の COO 対称伸縮振動に帰属できることが明らかになった。またヘム内にある Fe<sup>2+</sup>イオンの d 電子には S=0(ls 状態)と、S=2(hs 状態)の 2 種のスピン状態があり、それぞれが異なる振動バンドをもつ。特に ls 状態では 1000~1600  $\text{cm}^{-1}$  の領域に強いピークを持ち、hs 状態では 1600~2000  $\text{cm}^{-1}$  の領域で顕著なピークが現れる。得られたスペクトル中には、両者の領域に顕著な振動バンドが観測されているため、観測した Mb<sup>2+</sup>イオン中の鉄原子のスピン状態は ls と hs 状態が共存した状態になっていると考えられる。通常、ls 状態はポルフィリン以外の配位子(Mb の場合は His)が鉄原子に強く配位した際に安定化し、hs 状態は逆にこの配位子の影響が弱い状態で安定化する傾向がある[3]。そのため、本研究で測定した気相 Mb<sup>2+</sup>イオンでは配位子である His が結合状態であるものと、解離状態であるものの 2 種が同時に存在していると結論できる。発表では、共鳴ラマンスペクトルのトラップ時間依存性、pH 依存性も含めて考察する。

#### 【参考文献】

[1] 浅見, 河端, 河野, 第 10 回分子科学討論会, 1E15 (2016). [2] T. G. Spiro, T. C. Strekas, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 338 (1974). [3] 宇野公之, 生産と技術, **60**, 27 (2008).

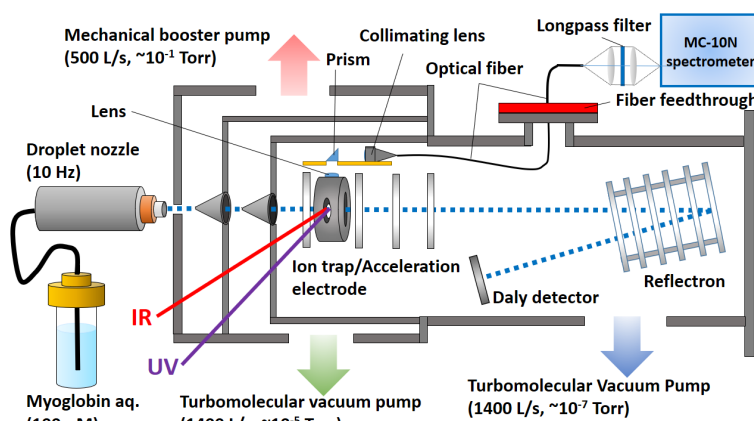


Fig. 1. Gas phase fluorescence/Raman spectrometer based on IR-laser ablation of droplet beam.

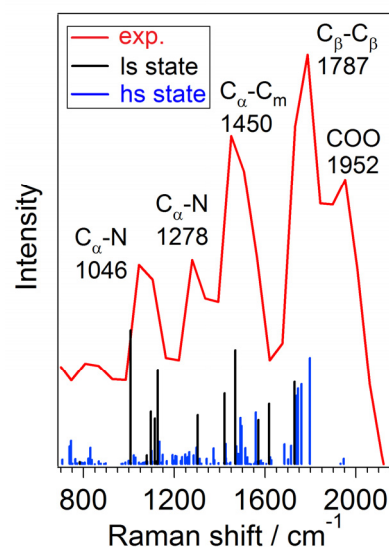


Fig. 2. Gas phase resonance Raman spectrum of Mb<sup>2+</sup> ion. Red line indicates the experimental spectrum. Black/blue bars indicate the harmonic vibrational bands of the ls/hs state of heme structure calculated at the B3LYP/cc-pVDZ level (Scaling factor: 1.08).

# ローカルモード描像と線形応答関数による直鎖ポリイン分子の $\pi_g + \pi_u$ 結合音の吸収強度の理論解析

<sup>1</sup>慶大院理, <sup>2</sup>東工大理学院

○露木雅文<sup>1</sup>, 久賀谷有人<sup>1</sup>, 金森英人<sup>2</sup>, 藪下聡<sup>1</sup>

## Theoretical analysis of the $\pi_g + \pi_u$ combination band intensity of linear polyynes by the local CCH bending and the linear response function.

○Masafumi Tsuyuki<sup>1</sup>, Yuto Kugaya<sup>1</sup>, Hideto Kanamori<sup>2</sup>, Satoshi Yabushita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Keio University, Japan.

<sup>2</sup>Department of Physics, Tokyo Institute of Technology, Japan

**【Abstract】** Based on the earlier analysis by Matsumura and Tanaka, the  $\pi_g + \pi_u$  combination bands of polyynes (H-[C $\equiv$ C] $_n$ -H) can be considered as the first overtone of the local CCH bending mode. We have calculated the absorption intensities of the  $\pi_g + \pi_u$  combination band of polyynes ( $n \leq 10$ ) using the local CCH bending mode, and found that they increase with  $n$ , then the increasing rate gradually slows down. This feature can be seen in the experimental values as well, although no sensible explanation has been given. In this study, we investigated the electron density migration caused by the local CCH bending mode to explain the  $n$  dependence, and found that it originates from the easily polarizable  $\pi$  orbitals.

**【序】** 直鎖ポリイン(H-[C $\equiv$ C] $_n$ -H)の  $\pi_g + \pi_u$  結合音の赤外線吸収強度は非常に強く, その炭素鎖長 ( $n$ ) に応じて増大することが知られている。松村, 田中らの分析<sup>[1-3]</sup>を用いると, この結合音は単独の CCH 結合角に関する倍音吸収として簡単に計算できる (ローカルモード描像)。したがって, 前述の  $n$  依存性は, 倍音振動励起によって分子軸 ( $z$ ) 方向に誘起される双極子モーメントの  $n$  依存性に由来すると解釈できる。

そこで, 本研究ではローカルモード描像で  $\pi_g + \pi_u$  結合音の吸収強度を計算したうえで, CCH 変角の摂動に対する線形応答として,  $z$  軸方向の双極子モーメントと関連する電子密度微分を計算し, 吸収強度の  $n$  依存性の理論的背景を解析した。

**【理論】** 振動座標に基準座標を用いた場合,  $\pi_g + \pi_u$  結合音の積分吸収強度は吸収波数  $\tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u}$  (cm<sup>-1</sup>)と遷移モーメント(Debye 単位)を用いて次式で計算できる。このとき, 振動波動関数の対称性  $\pi_g \otimes \pi_u = \Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$  より,  $z$  軸方向の双極子モーメント  $\mu_z$  のみ赤外活性である。

$$A_{\pi_g + \pi_u} = C_{\text{ABS}} \tilde{\nu}_{\pi_g + \pi_u} \left| \langle \phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} | \mu | \phi_{\pi_g}^{v=0} \phi_{\pi_u}^{v=0} \rangle \right|^2 \quad (C_{\text{ABS}} = 2.51 \text{ km mol}^{-1} \text{ cm D}^{-2})$$

ここで, 松村, 田中ら<sup>[1-3]</sup>に従って炭素鎖の左端と右端のローカルな CCH 変角振動の座標  $q_l, q_r$  へ基準座標をユニタリ変換すると, 振動波動関数と双極子モーメントは

$$\phi_{\pi_g}^{v=1} \phi_{\pi_u}^{v=1} \simeq \psi_r^{v=2} \psi_l^{v=0} - \psi_r^{v=0} \psi_l^{v=2}, \quad \mu_z(q_r, q_l) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_r^2} q_r^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_l^2} q_l^2 + \dots$$

となり,  $\pi_g + \pi_u$  結合音を倍音ローカル変角振動で近似できる。 $q_l$  と  $q_r$  は縮重しているため, ローカルモード描像では振動座標  $q$  の 1 次元振動問題として  $\pi_g + \pi_u$  結合音を扱える。これは計算時間削減と解析を容易にするためにも有利な特徴である。

**【計算方法】** 電子状態計算は GAMESS プログラムの CAM-B3LYP/6-311++G(3d,3p) を主に用い,  $q$  の 1 次元振動問題を有限要素法で解き倍音吸収強度と波数を計算した。後述する線形応答関数は, 当研究室で改変した GAMESS プログラムで計算した。

【結果・議論】ローカルモードを用いた計算結果 (Fig. 1, Fig. 2) は,  $\pi_g+\pi_u$  結合音の実験値の傾向をよく再現し, 吸収強度は  $n$  に応じて増大する。また, B3LYP が  $n$  に比例する形で吸収強度を過大評価した点は, CAM-B3LYP の長距離補正で改善した。

Fig. 2 の計算値では, 振動座標にローカルモードを使用しているため, 振動波動関数は  $n$  に依存せず, 吸収強度の  $n$  依存性は  $\mu_z$  に由来するといえる。 $\mu_z$  を 6 次多項式で展開すると, 主成分は 2 次の係数  $M_2$  である (Fig. 3)。したがって, 振動座標による電子密度の二階微分  $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial q^2$  で吸収強度の  $n$  依存性が議論できる。

そこで, CCH 変角振動に起因する局所場への線形応答<sup>[4]</sup>として  $\partial \rho(\mathbf{r})/\partial q$  を(1)式および(2)式で計算し, さらにその数値微分により  $\partial^2 \rho(\mathbf{r})/\partial q^2$  を計算した (Fig. 4)。ただし, (2)式は 2 電子積分項 (クーロンポテンシャルおよび交換-相関ポテンシャル) と外部ポテンシャルの結合を無視した近似表式である。Fig. 4 の(a)と(b)を比較すると,  $\mu_z$  の  $n$  依存性には, 変角する右端の CCH 部分よりも炭素鎖上の分極の寄与が重要とわかる。この結果は  $\pi$  共役鎖の長いポリインは半導体的性質を示し,  $z$  軸方向の静的分極率に加成性が成立しないこと<sup>[5]</sup>と矛盾しない。また, Fig. 4 の(a)と(c)を比較すると, 正確な(1)式による(a)では, 炭素鎖上で  $x$  方向と  $y$  方向で電子密度の増減が打ち消し合って, つまりその分極がエネルギー的に有利な形式で伝搬する様子が分かる。

$$\frac{\partial \rho_{KS}(\mathbf{r})}{\partial q} = -4 \sum_{ai} \sum_{bj} (A^{-1})_{ai,bj} \left\langle \varphi_b \left| \frac{\partial v}{\partial q} \right| \varphi_j \right\rangle \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_{approx}(\mathbf{r})}{\partial q} = -4 \sum_{ai} \sum_{bj} \left\langle \varphi_b \left| \frac{\partial v}{\partial q} \right| \varphi_j \right\rangle \frac{\varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r})}{\varepsilon_a - \varepsilon_i} \quad (2)$$

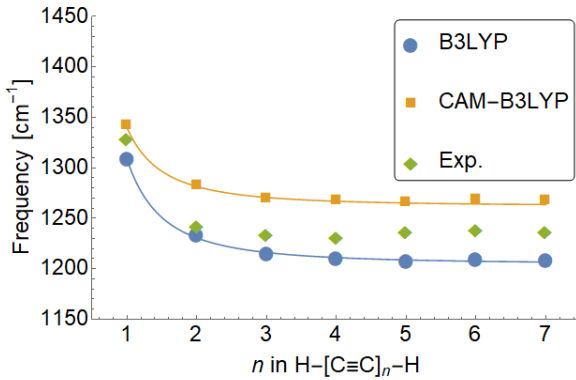


Fig.1 Calculated and experimental<sup>[6-10]</sup> frequencies of  $\pi_g+\pi_u$  combination bands of H-[C≡C]<sub>n</sub>-H

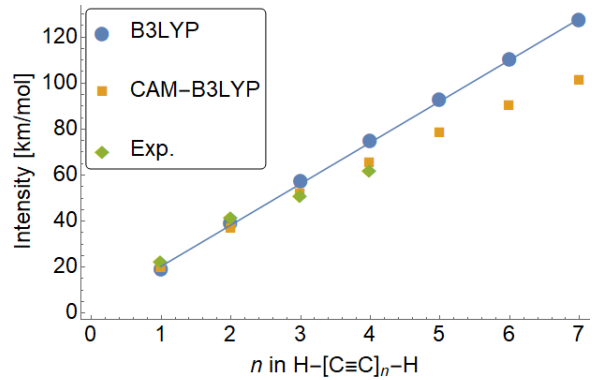


Fig.2 Calculated and experimental<sup>[6-10]</sup> intensities of  $\pi_g+\pi_u$  combination bands of H-[C≡C]<sub>n</sub>-H

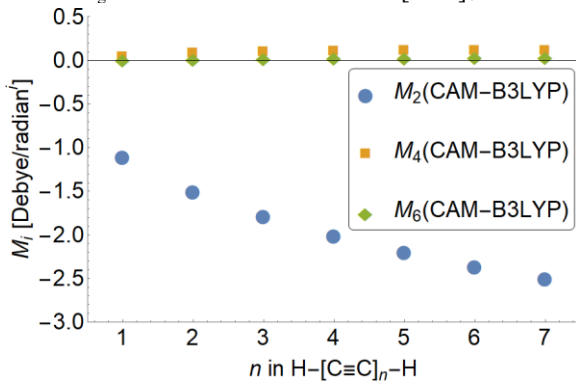


Fig.3  $n$  dependency of  $\mu_z \approx M_2 q^2 + M_4 q^4 + M_6 q^6$

#### 【参考文献】

- [1] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **116** (1986) 320.
- [2] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **116** (1986) 334.
- [3] K. Matsumura, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, **118** (1986) 530.
- [4] P. Geerlings, et al. *Chem Soc Rev.*, **43** (2014) 4989.
- [5] C. D. Zeinalipour-Yazdi, *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 7377.
- [6] F. Shindo, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, **210** (2001) 191.
- [7] A. Jolly, et al. *Planet. Space Sci.*, **97** (2014) 60.
- [8] F. Shindo, et al. *Planet. Space Sci.*, **51** (2003) 9.
- [9] T. Wakabayashi, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **541** (2012) 54.
- [10] Visser et al. *J. Mol. Spectrosc.*, **112** (1984) 285.

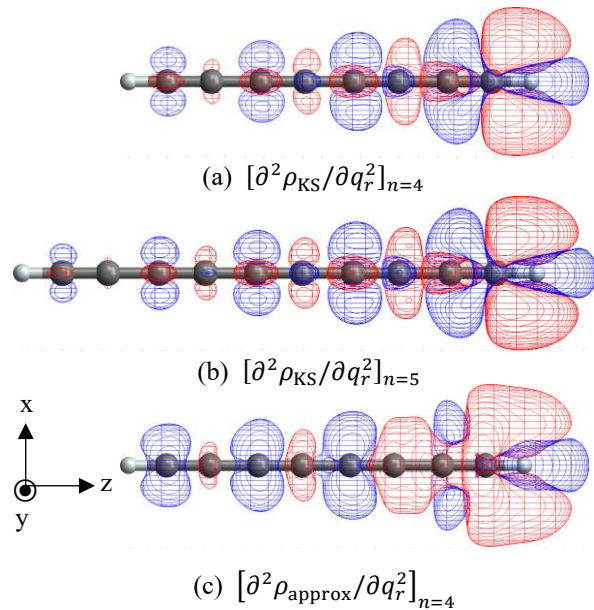


Fig.4 Isosurfaces of  $\partial^2 \rho / \partial q_r^2$   
(blue:  $-1.0 \times 10^{-3}$ , red:  $+1.0 \times 10^{-6}$  [e/(bohr $\cdot$ radian<sup>2</sup>)])

# 酸素原子O(2p <sup>3</sup>P)の2光子励起真空紫外蛍光検出法の確立 および励起酸素原子O(3p <sup>3</sup>P)の衝突素過程の解明

広島大院理

○天道 尚吾, 高口 博志, 山崎 勝義

## Development of a Method for Detection of Atomic Oxygen O(2p <sup>3</sup>P) with Vacuum Ultraviolet Fluorescence Subsequent to Two-Photon Excitation and Its Application to the Study on the Elementary Processes of the Collisions of O(3p <sup>3</sup>P)

○Shogo Tendo, Hiroshi Kohguchi, Katsuyoshi Yamasaki  
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

### 【Abstract】

Atomic oxygen O(2p <sup>3</sup>P) plays important roles in the chemical processes in the atmosphere, combustion, and plasma. To elucidate the mechanism, several methods for detection of atomic oxygen have been developed. A typical method detects infrared emission following two-photon absorption (2P-IRLIF). In this study, a new method of detecting vacuum ultraviolet instead of infrared emission (2P-VUVLIF) has been developed and applied to the kinetic study. The reported values of the rates coefficient for quenching of the electronically excited O(3p <sup>3</sup>P) by collisions with He  $k_{\text{He}}$  are widely different. The value of  $k_{\text{He}}$  has been determined by the original kinetical analysis (integrated profiles method).

### 【序】

酸素原子O(2p <sup>3</sup>P)は、大気化学、燃焼化学、プラズマ化学などの化学反応過程で重要な役割を果たすため、O(2p <sup>3</sup>P)の直接観測法として種々の検出手法が考案されてきた。代表的なものは、紫外光による2光子励起後の赤外発光検出(2P-IRLIF) [1]である。2P-IRLIFよりも高感度な検出を実現するために、本研究では、紫外光による2光子励起後の真空紫外光を観測する新規な検出法(2P-VUVLIF)を確立した(Fig. 1)。2光子励起後の3p <sup>3</sup>P状態はHeにより消光されることが知られているが、消光速度定数 $k_{\text{He}}$ の既報値には1桁以上のばらつきがある(Table 1 [1-3])。本研究では、2P-VUVLIFを用いて $k_{\text{He}}$ を決定した。

### 【方法 (実験)】

フローセル中にO<sub>3</sub>/HeまたはO<sub>3</sub>/Ar混合気を流し、エキシマーレーザー光(248 nm)照射によりO<sub>3</sub>の光解離生成物O(2p <sup>1</sup>D)を生成

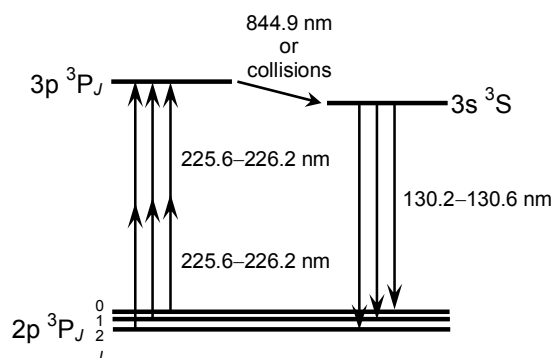
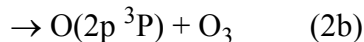
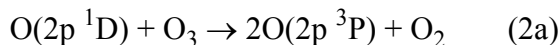
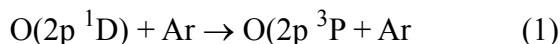


Fig. 1. Scheme of 2P-VUVLIF for detection of atomic oxygen O(2p <sup>3</sup>P<sub>J</sub>).



した。引き続く、反応(1), (2)により  $O(2p^3P)$  を生成し、2P-VUVLIF を用いて検出した。



また、 $3s^3S$  状態の蛍光強度時間変化の He 圧依存性を観測した。

## 【結果・考察】

2P-VUVLIF による励起スペクトルを Fig. 2 に示す。3本のピークは、それぞれ電子基底状態の  $J$  準位に対応し、各  $J$  準位の観測強度比は、Boltzmann 分布と2光子吸収断面積を考慮した計算値とよく一致した。

$3s^3S$  状態の発光寿命 ( $2.4 \pm 0.3$  ns [4]) は  $3p^3P$  状態の発光寿命 ( $34.7 \pm 1.7$  ns [1]) に比べて1桁以上短いため、Fig. 3 に示した  $3s^3S$  状態の蛍光強度の減衰は  $3p^3P$  状態の蛍光強度の減衰に対応する。Profile 積分法にもとづく解析から、 $3p^3P$  状態の輻射寿命および He による消光速度定数  $k_{He}$  を ( $2.3 \pm 0.1$ )  $\times 10^{-12}$   $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定し (Fig. 4), 文献[1]の報告値に近い値を得た。文献[1]が本研究よりやや小さい値を報告しているのは、励起レーザの照射時間幅を考慮した解析を行っていないことが原因と考えられる。

Table1. Reported values of the rate coefficient for quenching of  $O(3p^3P)$  by collision with He.

$k_{He}$	refs
$1.7 \pm 0.2$	[1]
$7 \pm 2$	[2]
$15 \pm 5$	[3]

(In units of  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

## 【参考文献】

- [1] Niemi, K.; Schulz-von der Gathen, V.; Döbele, H. F. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2005**, *14*, 375–386.
- [2] Niemi, K.; Schulz-von der Gathen, V.; Döbele, H. F. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, 2330–2335.
- [3] Bittner, J.; Kohse-Höinghaus, K.; Meier, U.; Just, Th. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 571–576.
- [4] Savage, B. D.; Lawrence, G. M. *Astrophys. J.* **1966**, *146*, 940–943.

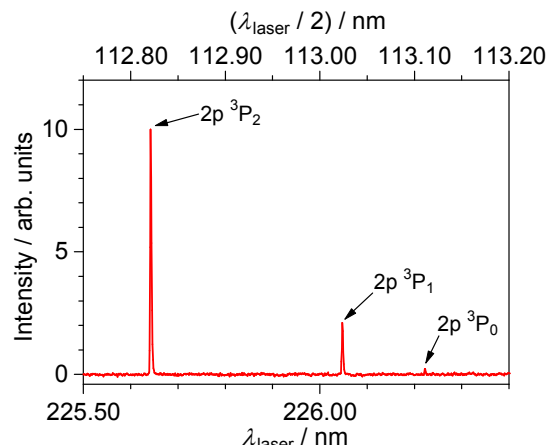


Fig. 2. Excitation spectrum of 2P-VUVLIF of  $O(2p^3P_J)$  with  $J=0, 1$ , and  $2$ .  $p(O_3) = 1.0$  mTorr,  $p(Ar) = 90$  Torr.

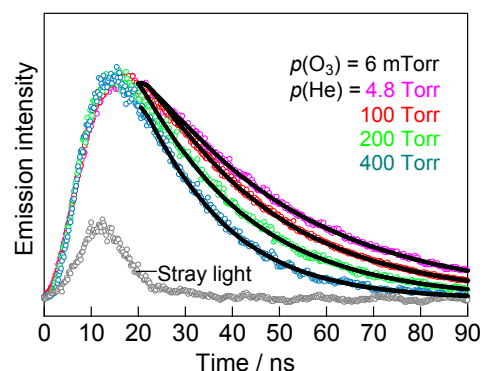


Fig. 3. Time-resolved fluorescence from  $O(3s^3S)$  at varying pressures of He. The black lines denote the results of simulation.

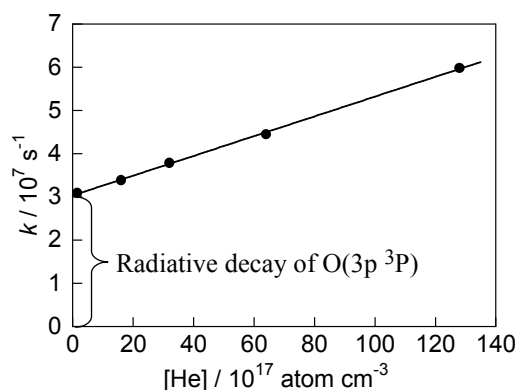


Fig. 4.  $[He]$ -dependence of the first-order decay rates of  $O(3p^3P)$ .

## 光励起されたトリメチルアミンの多段階分岐反応の励起エネルギー依存性

広大院理

○鬼塚 侑樹, 門脇 悠稀, 山崎 勝義, 高口 博志

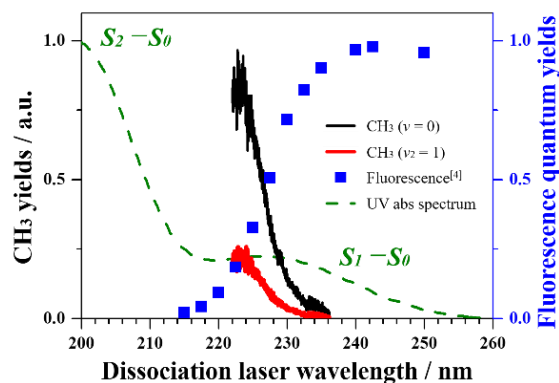
## Excitation energy dependence in the multi-branched pathways of the photoexcited trimethylamine

○Yuuki Onitsuka, Yuki Kadowaki, Katsuyoshi Yamasaki, Hiroshi Kohguchi  
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** The photodissociation dynamics of trimethylamine ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , TMA) has been investigated by state-resolved ion-imaging over whole absorption bands of  $S_2 \rightarrow S_0$  and  $S_1 \rightarrow S_0$  transitions. The nascent  $\text{CH}_3$  photoproduct is preferentially populated in the out-of-plane bending mode ( $\nu_2$ ,  $606 \text{ cm}^{-1}$ ). The vibrational state distribution shows no significant difference in the photolysis wavelength. The  $\text{CH}_3$  (both  $\nu = 0$  and  $\nu_2 = 1$ ) signal decreases gradually with decreasing the excitation energy and vanished at 235 nm which corresponds to the peak wavelength of  $S_1 \rightarrow S_0$  band. These results indicate that the C–N bond fission occurs on the  $S_1$  surface after the internal conversion from the photoinitiated  $S_2$  state, and the  $S_1$  surface has the energy barrier along this reaction coordinate. We conclude that this barrier height is around 500 kJ/mol, which corresponds to the dissociation wavelength of 235 nm.

**【序】** トリメチルアミン( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , TMA)を含む第三級脂肪族アミン(tertiary aliphatic amines, TAAs)はエネルギー的に近い2つの電子励起状態( $S_1$ ,  $S_2$ )を持ち,  $S_2 \rightarrow S_0$  励起されたTAAsは, ピコ秒スケールで  $S_1$  状態へ電子緩和する[1]. TMAは, 内部転換( $S_2 \rightarrow S_1$ , 寿命  $2.9 \pm 0.2 \text{ ps}$ )[2]が報告されている一方で, C–N結合解離反応( $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_2$ )も報告されている[3]. さらに,  $S_1 \rightarrow S_0$  励起されたTMAは高効率で発光し, 発光量子収率が励起波長に依存すると知られている[4]. エネルギー的に隣接した  $S_2$ ,  $S_1$  PESにおいて, 光解離・内部転換・発光が起こることがこれらの先行研究により分かっているが, 光解離と内部転換の競合, 逐次関係と光化学反応ダイナミクスの励起波長依存性は明らかになっていない. そこで, 本研究では TMA の  $S_2 \rightarrow S_0$ ,  $S_1 \rightarrow S_0$  吸収帯全体にわたって, 解離生成  $\text{CH}_3$  ラジカルの終状態分布測定および有効エネルギー分配の決定を行った.

**【方法 (実験)】** 超音速分子線中のTMAに,  $S_2 \rightarrow S_0$ ,  $S_1 \rightarrow S_0$  吸収帯にわたる波長の解離光(200–240 nm)を照射した. 生成した  $\text{CH}_3$  ラジカルに検出光を照射し, 共鳴多光子イオン化法によって状態選別イオン化を行い検出することで, 終状態分布と状態選別散乱分布を観測した. また, 検出光の波長を  $\text{CH}_3$  の振電バンドに固定し, 解離光波長を掃引することで, 解離収率スペクトルの測定を行った. 観測した  $\text{CH}_3$  ラジカルの散



**Fig. 1** Dissociation yields spectrum. Fluorescence quantum yield and UV absorption spectrum are superimposed for comparison.

乱分布に対して、エネルギー・運動量保存則に基づく対生成物解析を行い、生成物への有効エネルギー分配を解離波長ごとに決定した。

【結果・考察】 解離生成した  $\text{CH}_3$  ラジカルは面外変角振動( $\nu_2$ ,  $606\text{ cm}^{-1}$ )が励起されていた。Fig. 1 に生成  $\text{CH}_3$  ラジカル振動状態ごとに測定した解離収率スペクトルを示す。解離収率は励起エネルギーの減少に伴って低下し、解離波長  $235\text{ nm}$  で信号が消失した。測定したスペクトルの強度解析より、 $200\text{--}235\text{ nm}$  の解離波長領域において、生成  $\text{CH}_3$  の振動状態分布が一定であることが分かった。この光励起された電子状態 ( $S_1$ ,  $S_2$ ) に依存しない  $\text{CH}_3$  の振動状態分布は、 $S_2$  状態に励起された TMA が電子緩和した後、 $S_1$  PES 上で C–N 結合解離が起こることを示唆している。さらに、観測した解離収率と既報の発光量子収率(Fig. 2 中、青) [4]の比較より、発光量子収率が低下すると解離収率が増加することが分かった。この対照的な依存性は、 $S_1$  PES 上における反応障壁で説明され、解離生成  $\text{CH}_3$  の信号が消失した波長( $235\text{ nm}$ )より障壁の高さを  $500\text{ kJ/mol}$  と決定した。

Fig. 2 に解離波長  $200\text{ nm}$  での生成  $\text{CH}_3$  ラジカル振動状態ごとの並進エネルギー分布を示す。測定したすべての解離波長において、並進エネルギー分布は 2 成分分布 ( $E_{\text{lower trans}}^{\text{CH}_3(\nu)}$ ,  $E_{\text{higher trans}}^{\text{CH}_3(\nu)}$ ) であった。速度分布に対して対生成物解析を行い、対生成物  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ラジカル内部エネルギー分布を得た。この対生成物の内部エネルギー分布と電子励起  $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1)$  の生成しきい値( $154\text{ kJ/mol}$ )[3]の比較より、C–N 結合解離は電子励起・基底状態の  $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1/\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$  を生成することが示唆された。この生成物の電子状態分岐は、解離反応の出口領域に形成される  $S_1$ ,  $S_0$  PES 間の円錐交差付近での非断熱遷移の結果であると解釈できる。また、並進エネルギー分布の強度解析より、 $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  ラジカル生成経路では、電子基底状態の  $\text{N}(\text{CH}_3)_2(\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$  が優先的に共生成することが明らかになった。 $\text{CH}_3$  ラジカル振動状態に対する電子状態分岐比の違いは、円錐交差付近での  $-\text{CH}_3$  基の平面構造が非断熱遷移確率を低下させることを示唆している。

### 【参考文献】

- [1] J. O. F. Thompson *et al.* *Chem. Sci.* **7**, 1826 (2016).
- [2] J. D. Cardoza *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 10736 (2008).
- [3] N. R. Forde *et al.* *J. Chem. Phys.* **111**, 4558 (1999).
- [4] Y. Matsumi and K. Obi, *Chem. Phys.* **49**, 87 (1980).

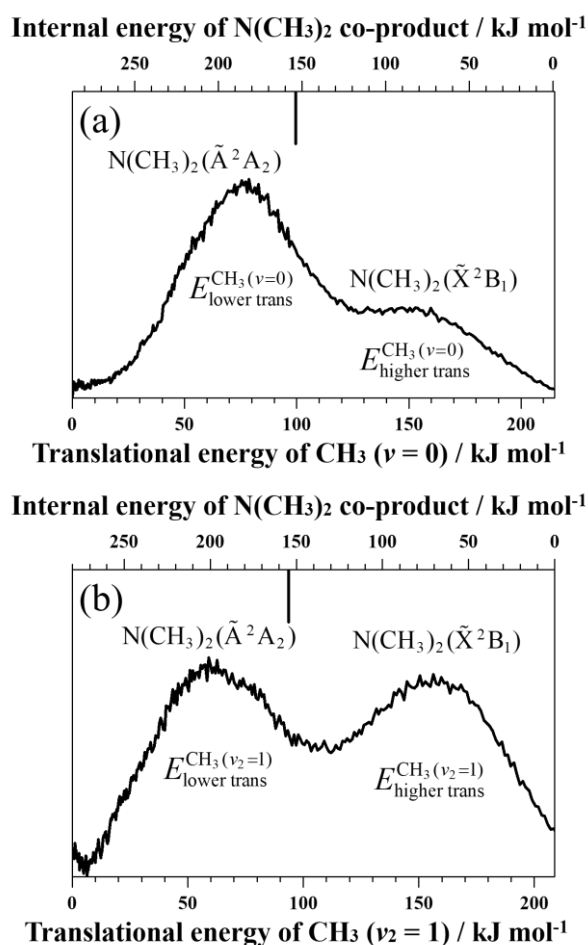


Fig. 2 Translational and internal energy distributions  
(a)  $\text{CH}_3(\nu=0) + \text{N}(\text{CH}_3)_2$  pathway  
(b)  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{N}(\text{CH}_3)_2$  pathway



## Composition Specific Oxidation Reaction of $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$ ( $n \leq 5$ ) clusters revealed by Post Heating and by Reaction with Nitric Monoxide

○Haohao Wang, Ken Miyajima, Satoshi Kudoh, Fumitaka Mafune

*Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The university of Tokyo, Japan*

**[Abstract]** Copper oxide clusters,  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 2-5$ ), were prepared in the gas phase by laser ablation of a copper metal rod in the presence of oxygen diluted in He as the carrier gas. The cluster ions were heated up to 1000 K downstream from the cluster source (post heating), and the abundance of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  was examined using mass spectrometry. Temperature-programmed desorption experiments revealed that an oxygen atom released from  $(\text{Cu}_2\text{O})_l\text{O}^+$  ( $l = 1, 2$ ) clusters after heating up above 500 K. In relation to their thermal stability, we observed the reactivity of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  with NO molecules. It was found that the reduction propensity is manifested in  $(\text{Cu}_2\text{O})_l\text{O}^+ + \text{NO} \rightarrow (\text{Cu}_2\text{O})_l^+ + \text{NO}_2$  ( $l = 1, 2$ ) by the reaction with NO followed by post heating.

**[Introduction]** Copper ion-exchanged ZSM-5 zeolite (Cu/ZSM-5) is well-known to exhibit high catalytic activity for selective catalytic reduction and for the decomposition reaction of nitric monoxide (NO)<sup>1</sup>. It is reported that the Cu(II)/Cu(I) redox cycle in Cu/ZSM-5 plays a vital role for NO catalytic reaction, as the copper atoms can exist as in both Cu(II) and Cu(I). Hence, it is conceivable that variable oxidation states of copper atoms would have effects on their reactivity. Studies of isolated metal clusters in the gas phase combining with mass spectrometry can provide information on the reactivity of the clusters themselves without the effect of ligands and supports. We previously investigated copper oxide clusters,  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$ , in the gas phase ranged in  $n = 6-15$  phase using temperature desorption spectrometry combined with mass spectrometry<sup>2</sup>. It was found that  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  was selectively and abundantly generated at 1000 K with the ratio  $n:m$  approximately 3:2, indicating that  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  contains both Cu(II) and Cu(I). However, there is one issue that remained in the question: how the cluster size (the value of  $n$ ) influences the stability, oxidation state of copper atoms, and their reactivity, and how do the smaller  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  ( $n \leq 5$ ) clusters bind with oxygen? It is known that the cluster size would have effect on the metal oxidation state, reactivity and stability of clusters. For instance, F. Aubriet et al.<sup>3</sup> reported that Y(II) and Y(III) both exist in  $\text{Y}_m\text{O}_n^+$  clusters, and the larger clusters prefer to be +III compared with smaller ones.

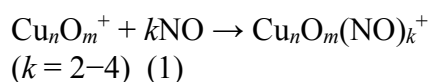
Keeping track of these questions, in this study, we prepared the small  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  ( $n \leq 5$ ) clusters, and investigated their thermally stable compositions and examined the reactivity with NO in gas phase in relation to thermally stable stoichiometry.

**[Methods]** The  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  cluster ions were generated using pulsed laser ablation inside a cluster source: a copper metal rod was vaporized using the focused second harmonic of Nd:YAG laser in the presence of oxygen diluted in helium at a stagnation pressure of 0.8 MPa. The formed  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  were passed through a reaction tube (4 mm diameter, 120 mm long), where they were heated. The temperature of the reaction tube was controlled from 300 to 1000 K by a resistive heater. The cluster ions were considered to achieve thermal equilibrium by collisions with the He carrier gas before expansion into the vacuum. When observing the reaction of the cluster ions with NO, the He-diluted NO gas was introduced through a gas valve before expansion into the reaction tube for heating. For the mass analysis, the  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  clusters were expanded into vacuum at the end of the extension tube and gained a kinetic energy of 3.5 keV in the acceleration region. After drifting in a 1 m field-free region, the cluster ions were reversed by a dual-stage reflectron, and were detected with a Hamamatsu double-microchannel plate detector. Signals from the detector were amplified with a 350 MHz preamplifier and digitized using an

oscilloscope. The mass resolution  $m/\Delta m$  was  $\sim 1000$ , which was sufficient for estimating the ion intensity of each cluster.

## [Results and Discussion]

Figure 1a shows the mass spectra of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$ , that were generated by laser ablation of a copper metal rod in the presence of 0.5% oxygen gas in helium at room temperature. Oxygen-rich clusters compared to the 1:1 stoichiometry were formed for  $n \leq 5$  at 298 K, whereas oxygen-deficient clusters from the 1:1 stoichiometry were observed for larger clusters as shown in the previous report<sup>2</sup>. Figures 1b-c show the mass spectra of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$ , after the clusters were heated in the extension tube at 573 K and 1000 K, respectively. Apparently, oxygen-rich clusters tended to release oxygen during the post-heating. The effect of oxidation states on their reactivity with nitric oxide, NO, were investigated. At room temperature, the NO molecules attach to  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$ , as



Figures 2a-b show the mass spectra of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  reactions with and without 1.0% NO gas after post-heating at 773 K. Figures 2c, d show the NO concentration dependence of the intensity ratio of  $\text{Cu}_2\text{O}_m(\text{NO})_k^+$  and  $\text{Cu}_3\text{O}_m(\text{NO})_k^+$  at 773 K, respectively. We can clearly see that the intensity of  $\text{Cu}_4\text{O}_3^+$  monotonically decreases and  $\text{Cu}_4\text{O}_2^+$  increases with increasing NO concentration. It implies that the oxidation reaction of NO proceeds when the NO adducts  $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{NO})^+$  gains enough energy by post heating. The similar reaction was also found in  $\text{Cu}_2\text{O}_2^+$ , which was reduced to  $\text{Cu}_2\text{O}^+$  by NO. According to the composition specific reactions between copper clusters and NO.  $\text{Cu}_2\text{O}_2^+$  and  $\text{Cu}_4\text{O}_3^+$  can be described as  $(\text{Cu}_2\text{O})_l\text{O}^+$  ( $l = 1, 2$ ). Hence, the reductions of copper clusters can be described as,



## [References]

- [1] M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 1991, 10, 57-71.
- [2] F. Mafuné, K. Miyajima and K. Morita, The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119, 11106-11113.
- [3] F. Aubriet, C. Poleunis, J. F. Muller and P. Bertrand, J. Mass Spectrom., 2006, 41, 527-542.

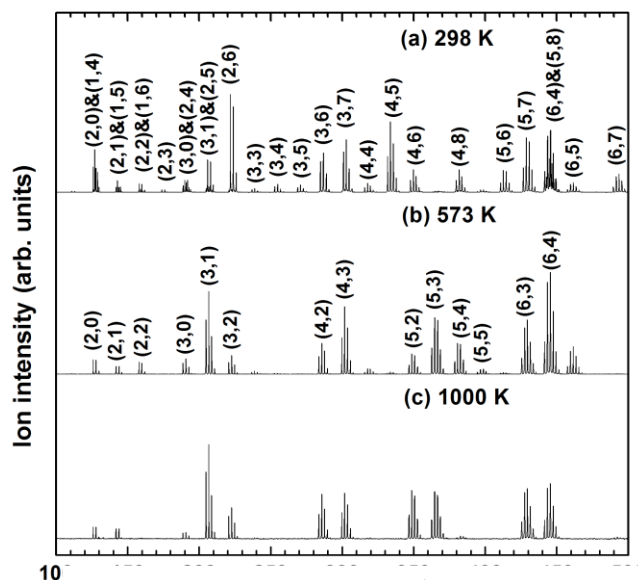


Fig. 1. Mass spectra of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  in 0.5% oxygen gas in helium at different temperature.

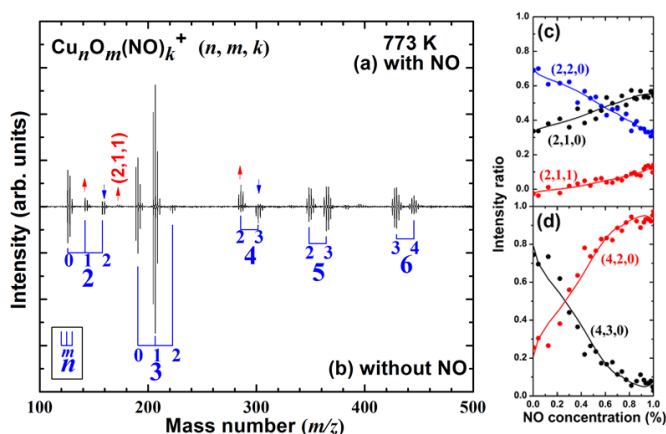


Fig. 2. Mass spectra of the reaction of  $\text{Cu}_n\text{O}_m^+$  (a) with and (b) without 1.0% NO gas at 773 K. Panel (c) and (d) represent intensity ratio of  $\text{Cu}_2\text{O}_m(\text{NO})_k^+$  and  $\text{Cu}_4\text{O}_m(\text{NO})_k^+$  as a function of the NO concentration at 773 K, respectively.

# エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法によるアドレナリン受容体部分ペプチド(SIVSF)・リガンド錯体の気相分光 —分子認識に対する光学異性効果—

<sup>1</sup>東工大・化生研, <sup>2</sup>東工大院・生命理工, <sup>3</sup>Paris-Sub, <sup>4</sup>東工大WRHI  
○田村将人<sup>1,2</sup>, 関口翼<sup>1,2</sup>, Anne Zehacker-Rentien<sup>3,4</sup>, 石内俊一<sup>1,2</sup>, 藤井正明<sup>1,2,4</sup>

## Gas phase spectroscopy of a partial peptide of adrenoceptor (SIVSF) - ligands complexes by electrospray / cold ion trap technique -Chiral effect on molecular recognition-

○Masato Tamura<sup>1,2</sup>, Tsubasa Sekiguchi<sup>1,2</sup>, Anne Zehacker-Rentien<sup>3,4</sup>, Shun-ichi Ishiuchi<sup>1,2</sup>,  
Masaaki Fujii<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Life Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, Japan

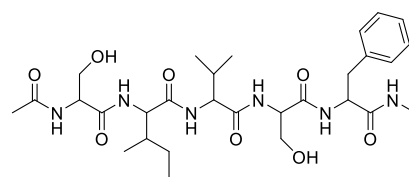
<sup>3</sup> Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), CNRS, Univ. Paris-Sud, Université Paris-Saclay, France

<sup>4</sup> World Research Hub Initiatives, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology, Japan

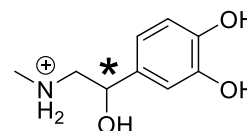
**【Abstract】** Recent experiments employing laser spectroscopy combined with electrospray and cold ion trap technique revealed that a partial peptide SIVSF, which is a binding motif of adrenergic receptor, can recognize ligands in gas-phase. For the proper ligands, SIVSF-ligand complexes adopt catechol-bound structure, which is a similar structure to that in the receptor. For non-proper ones, however, such a structure is not observed. In this work, we examined whether SIVSF can recognize chirality of ligands. UV spectrum of SIVSF-D-adrenaline clearly shows the different spectral pattern in comparison to that of SIVSF-L-adrenaline complex. It suggests that the SIVSF peptide recognizes the chirality of the ligands.

**【序】** 受容体タンパク質は、リガンド分子が分子選択的に結合することで、構造変化を起こす。アドレナリン受容体のカテコール認識部位を取り出した部分ペプチドSIVSF(Fig.1)は、気相中において、受容体タンパク質と同様の分子認識能をもつことが示されている[1]。受容体への親和性が高いリガンド(例えばアドレナリン)は、カテコールの2つのヒドロキシ基

によってSIVSFと結合する錯体(カテコール結合型錯体)と、アミノ基によって結合する錯体(アミノ結合型錯体)を形成する。カテコール結合型錯体では、SIVSFは $\alpha$ ターンを形成していて、これは受容体中での構造と同様である。一方受容体への親和性が低いリガンド(例えばノルアドレナリン)に対しては、アミノ結合型錯体のみが形成される。これまで、このような分子認識が異なるリガンド分子で観測されているが、本研究では、さらに光学異性体の認識もできるかを調べることを目的とした。アドレナリンは不斉炭素をもつ分子であり(Fig.2)、生体内に存在



**Fig. 1.** A partial peptide SIVSF



**Fig. 2.** Adrenaline

アドレナリンは不斉炭素をもつ分子であり(Fig.2)、生体内に存在

するL体のアドレナリンの受容体に対する親和性はD体に比べて10倍以上高い [2]。そこで、SIVSFでも同様のキラリティ認識性を示すのかを明らかにするために、これらの複合体の構造を紫外および赤外分光を用いて調べることを着想した。

**【実験】** エレクトロスプレー法を用いてプロトン化したD-アドレナリン（以降、D-AdH<sup>+</sup>）とSIVSFの錯体を気相中に取り出し、冷却イオントラップに捕捉した。ここに紫外光を照射し、生じるフラグメントイオンを飛行時間型質量分析器により検出した。フラグメントイオン量をモニターしながら紫外光の波長を掃引して紫外吸収スペクトルに相当する紫外光解離スペクトル（UVPDスペクトル）を測定した。UVPDスペクトルで観測された特定のバンドに紫外光の波長を固定し、赤外光を照射し波長掃引することによって、異性体選別した赤外スペクトル（IR dip スペクトル）を測定した(Fig.3)。得られたスペクトルを、プロトン化L-アドレナリン（以降、L-AdH<sup>+</sup>）とSIVSFの錯体のIR dip スペクトルと比較し、光学異性体が分子認識に与える影響を考察した。

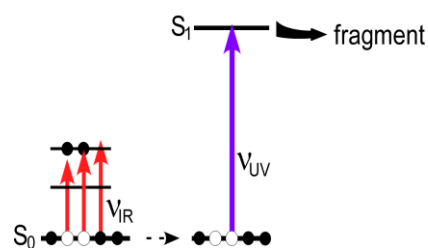


Fig. 3. IR dip spectroscopy

**【結果・考察】** Fig.4aにD-AdH<sup>+</sup>錯体のUVPDスペクトルを示す。L-AdH<sup>+</sup>錯体のUVPDスペクトル（Fig.4b）と比較すると大きく異なっていることがわかる。つまり、光学異性体により錯体の構造が大きく異なっており、SIVSFがアドレナリンのキラリティを認識していることが明らかになった。

これまでの我々の研究によれば、L-AdH<sup>+</sup>錯体のUVPDスペクトルは、35000 cm<sup>-1</sup>より低波数側がアミノ結合型錯体、高波数側がカテコール結合型錯体の電子遷移に帰属されている[1]。D-AdH<sup>+</sup>錯体のUVPDスペクトルでは、35000-35100 cm<sup>-1</sup>のカテコール結合型錯体の吸収帯には弱いピークが観測されているものの、L-AdH<sup>+</sup>錯体に観測されている明確なプログレーションは観測されていない。ゆえに、D-AdH<sup>+</sup>錯体ではカテコール結合型錯体の寄与が小さいと考えられる。一方、アミノ結合型錯体の吸収帯には顕著なピークが観測されている。しかし、バンドパターンはL-AdH<sup>+</sup>錯体とは明らかに異なっており、アミノ結合型でもL-AdH<sup>+</sup>錯体のそれとは大きく異なっていることが示唆される。より詳細な結合構造を調べるために、UVPDスペクトルにおいて観測された各バンドに紫外光の波長を固定してIR dipスペクトルを測定した。その詳細については講演で議論する。

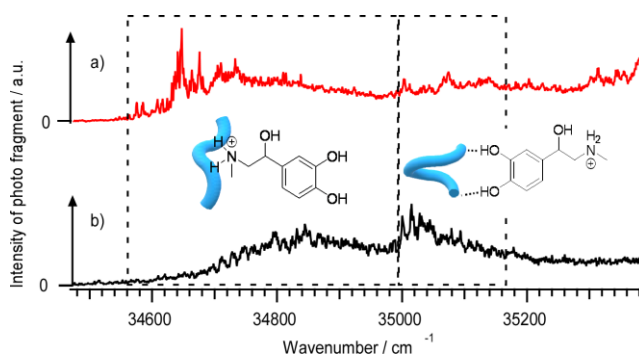


Fig. 4. UVPD spectra of a) D-AdH<sup>+</sup> complex and b) L-AdH<sup>+</sup> complex

## 【参考文献】

- [1] T. Sekiguchi *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**(20), 5626-5629 (2018).
- [2] K. Wieland *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 9276-9281 (1996).

## 冷却イオントラップに捕捉した水和フェノールカチオンの 赤外誘起水和構造変化

<sup>1</sup>北里大院理, <sup>2</sup>北里大  
○佐藤光<sup>1</sup>, 笠原康利<sup>2</sup>, 石川春樹<sup>2</sup>

### IR-induced change in the hydration structures of hydrated phenol cations trapped in the cold ion trap

○Hikaru Sato<sup>1</sup>, Yasutoshi Kasahara<sup>2</sup>, Haruki Ishikawa<sup>2</sup>

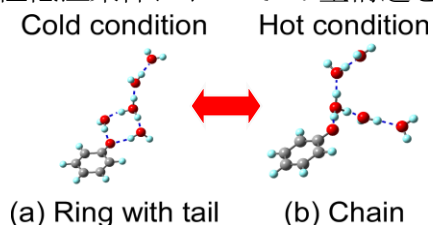
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

<sup>2</sup> School of Science, Kitasato University, Japan

**【Abstract】** Gas-phase hydrated clusters are treated as a microscopic model of hydration networks. Recently, we have revealed the temperature-dependence of microscopic hydration structures of hydrated phenol cation,  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . At 30 K, only an isomer having a ring-with-tail (*Rt*) type hydration motif exists, whereas chain-like (*C*) isomers are dominant at 150 K. Isomerizations among the isomers having distinct hydration motifs can be related to structural fluctuations in the bulk. Thus, we have been investigating the isomerization induced by the IR vibrational excitation for the further understanding of the microscopic hydration. As a result, in addition to an decrease in intensity at the 0-0 band and the vibronic band at  $25512\text{ cm}^{-1}$  of the *Rt* isomer, an increase of the intensity at the band of the *C* isomer ( $25416\text{ cm}^{-1}$ ) was clearly observed. This change indicates the IR induced isomerization from the *Rt* to the *C* isomers. In addition, possible isomerization paths are examined.

**【序】** 気相水和クラスターは水素結合ネットワークの微視的構造モデルとみなされるため、水和クラスターの異性化はバルクの構造揺らぎと対応付けて考えることができる。そのため、クラスター構造の温度依存性を研究することにより、微視的構造揺らぎに対する基礎的な情報が得られるものとして期待される。我々はこれまで水和クラスターの微視的水和構造に対する温度効果を、紫外光解離 (UVPD) スペクトルの変化から議論してきた[1]。水和フェノールカチオン ( $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ) を対象とした温度制御実験では、高温条件 (150 K) で優勢に存在していた *C* 型構造が温度を冷却すると異性化が起こり、極低温条件 (30 K) では *Rt* 型が優勢に存在することが UVPD スペクトルの変化から明らかとなった。そこで本研究では次なる段階として、極低温条件において *Rt* 型構造を赤外振動励起することで引き起こされる異性化の観測を試みた[2]。昨年の報告時ではスペクトルの質が不十分であったので、装置の改良を行い、再現性の良いデータが得られるようになった。さらに、赤外誘起異性化の経路について GRRM 法により検討し、理論計算の面からも異性化を支持する結果を得たので、これを報告する。

**【方法 (実験・理論)】** 超音速ジェット法と光イオン化を組み合わせ生成した水和フェノールカチオンを、オクタポールイオンガイド、イオンベンダーにより一段目の四重極質量選別機に通し  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  の選別を行った。



**Fig. 1.** Structural change in  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ .  
(a) *Rt*-isomer. (b) *C*-isomer.



選別した $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ は、温度可変オクタポールイオントラップで捕捉され、トラップ内において冷却Heとの多重衝突により30 Kまで温度を下げた。その後、赤外光、紫外光を適当な遅延時間において照射した。紫外光解離により生成した解離フラグメントを二段目の四重極質量選別機で選別し観測を行った。異性化経路の探索にはGRRM法[3-5]を用いた。B3LYP/6-31G(d,p)レベルで初期探索を行い、得られた局所安定構造、遷移状態に対して $\omega\text{B97X-D}/6\text{-}311\text{++G(d,p)}$ レベルで再計算を行い、構造、エネルギーを得た。

【結果・考察】IR-UV二重共鳴分光法を用いて確認したRt型構造の赤外バンド( $3330\text{ cm}^{-1}$ )を赤外励起に用いた。このバンドはCAM-B3LYPD / 6-311++G(d,p)レベルの密度汎関数計算によると、Rt型異性体のフェノキシラジカルに直接水素結合した2つの水分子の対象水素結合OH伸縮と帰属される。30 Kの条件で、Rt型構造の $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ に赤外光を照射し、赤外吸収およびそれに誘起される異性化を促した。赤外照射後3  $\mu\text{s}$ 後に測定したUVPDスペクトルの結果をFig. 3に示した。赤外照射なしのUVPDスペクトルと比較すると、得られたスペクトルはRt型構造の0-0バンド( $25349\text{ cm}^{-1}$ )と振電バンド( $25512\text{ cm}^{-1}$ )の強度の減少が確認された。一方で、C型構造の0-0バンド( $25416\text{ cm}^{-1}$ )強度がわずかではあるが確実に増加していた。これらのスペクトル変化は、赤外光を照射することでRt型構造からC型構造へ異性化が引き起こされたことを示している。

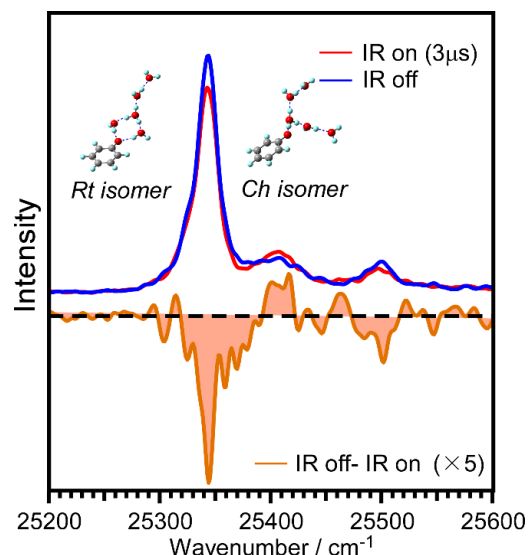


Fig. 2. UVPD spectra of  $[\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  measured with and without IR excitation. The bottom trace displays a difference spectrum.

GRRM法[3-5]を用いて、Rt型からC型への反応経路探索を行った結果をFig. 2に示した。Rt型構造とC型構造の間に複数の局所安定構造(EQ1-5)と遷移状態(TS1-6)が得られた。遷移状態の中で最も高いエネルギーの構造はTS5である。Rt型構造とTS5とのエネルギー差は $1056\text{ cm}^{-1}$ であった。今回の赤外光のエネルギーは $3330\text{ cm}^{-1}$ であるので、観測された振動励起による異性化がエネルギー的に可能であることを確認した。

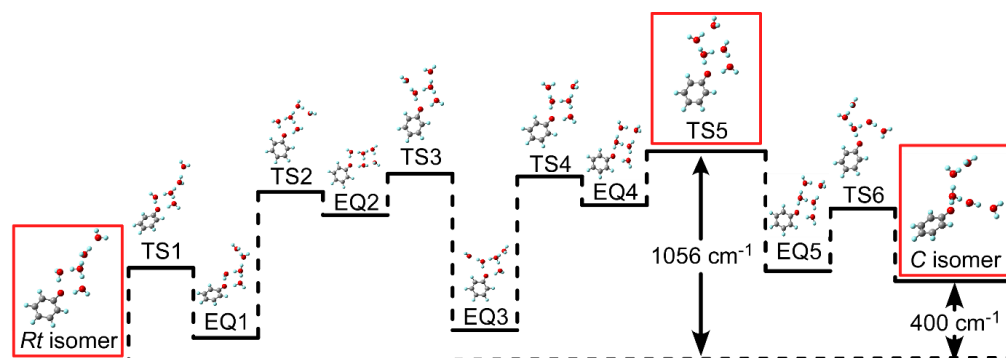


Fig. 3. Isomerization path from Rt to C isomer obtained by GRRM.

## 【参考文献】

- [1] Ishikawa, Kurusu, Yagi, Kato, Kasahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2541 (2017).
- [2] 佐藤, 加藤, 笠原, 石川, 第11回分子科学討論会, 4P002 (2017).
- [3] Ohno, Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [4] Maeda, Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005).
- [5] Ohno, Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).



# 極低温気相紫外分光を用いたアルカリ金属イオン-ジベンゾ-24-クラウン-8包接錯体の構造と電子状態の研究

広大院理

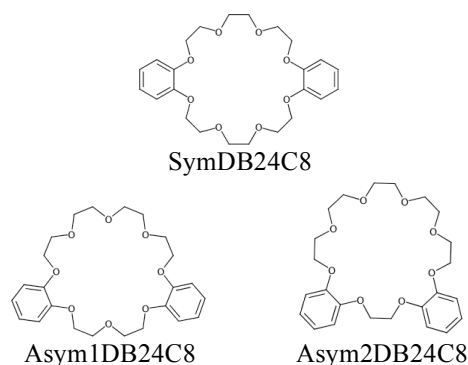
○氏平智章, 木田基, 下山大輔, 灰野岳晴, 江幡孝之, 井口佳哉

## Geometric and electronic structures of dibenzo-24-crown-8 complexes with alkali metal ion under cold gas-phase condition

○Tomoyuki Ujihira, Motoki Kida, Daisuke Shimoyama, Takeharu Haino, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi  
Graduate school of Science, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** We measure UV spectra of symmetric and asymmetric dibenzo-24-crown-8 (SymDB24C8, Asym1DB24C8, Asym2DB24C8) complexes with potassium ion,  $K^+$ •SymDB24C8,  $K^+$ •Asym1DB24C8,  $K^+$ •Asym2DB24C8, under cold conditions in the gas phase. The  $K^+$ •SymDB24C8 and  $K^+$ •Asym1DB24C8 complexes show broad absorption even under cold conditions. The geometric and electronic structures are determined with the UV spectra and quantum chemical calculations. The conformation of  $K^+$ •SymDB24C8 and  $K^+$ •Asym1DB24C8 are highly folded by the encapsulation of  $K^+$  ion; the  $K^+$ •SymDB24C8 and  $K^+$ •Asym1DB24C8 has shorter distance between their benzene rings than  $K^+$ •Asym2DB24C8, which results in the strongest electronic interaction. This can cause the formation of an intramolecular excimer in the  $K^+$ •SymDB24C8 and  $K^+$ •Asym1DB24C8. However, in the  $K^+$ •Asym2DB24C8 complex, the distance between the benzene rings is longer than that of the other complexes. This provides sharp vibronic bands for  $K^+$ •Asym2DB24C8, different from the broad features of the other DB24C8 complexes.

**【序】**クラウンエーテルはその空孔にイオンを選択的に包接する性質を持つことで有名である[1]。我々の研究グループでは以前より、クラウンエーテルのようなホスト分子のイオン包接錯体に関して分光学的に研究を行っており、その構造や電子状態さらにゲスト選択性などの機能の起源を明らかにすることを目的としている。本研究では、我々が開発した極低温気相紫外分光の装置を用い[2]、図1に示したベンゼン環を2つ有しベンゼン環の位置が対称であるジベンゾ-24-クラウン-8(SymDB24C8)と、非対称であるAsym1DB24C8, Asym2DB24C8 のカリウムイオン包接錯体( $K^+$ •DB24C8)について、極低温気相紫外吸収スペクトルを測定した。これにより包接構造と2つのベンゼン環同士の電子的相互作用との関係を議論する。



**Fig.1.** Symmetric and asymmetric DB24C8

**【方法 (実験・理論)】** 非対称な DB24C8 は有機合成により得た。DB24C8 と塩化カリウム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法によりイオン包接

錯体を真空中に生成させ、オクタポールイオンガイドにより 100 ミリ秒間イオンを蓄積する。その後、イオンは極低温イオントラップ(4K)に導入される。冷却されたイオンに紫外レーザーを照射し、直後にイオントラップより取り出して飛行時間型質量分析計で質量選別する。生成した解離イオンの収量を照射した紫外レーザーの波数に対してプロットすることで、イオン包接錯体の極低温気相条件下での紫外光解離スペクトルを観測した。

【結果・考察】図 2 に対称、非対称の  $K^+$ •DB24C8 錯体の極低温気相紫外スペクトルを示す。(a),(b)のスペクトルはブロードな吸収の中にシャープなバンドが重複して観測された。一方、(c)のスペクトルでは多数のシャープなバンドが再現性良く観測され、それらが重なり合って観測されていることがわかった。図 3 に量子化学計算により得られたそれぞれの錯体の最安定構造を示す。(a)の対称な DB24C8 では、 $K^+$ イオンを包接することで 2 つのベンゼン環が近接(<4Å)した構造を取りうる。その結果、光励起後に分子内エキシマーを形成することが可能となる。このために電子励起状態の寿命が低下して UV スペクトルがブロードになっていると考えられる。この分子内エキシマーの形成は溶液中の蛍光スペクトルにより確認することができた[3]。一方、非対称な DB24C8 ではベンゼン環同士の距離が近くなるコンフォメーションを取りづらくなる。特に  $K^+$ •Asym2DB24C8 ではベンゼン環同士が近接する構造は取り得ない。その結果、分子内エキシマーの形成が抑制され、シャープな UV スペクトルを与えていると考えられる。

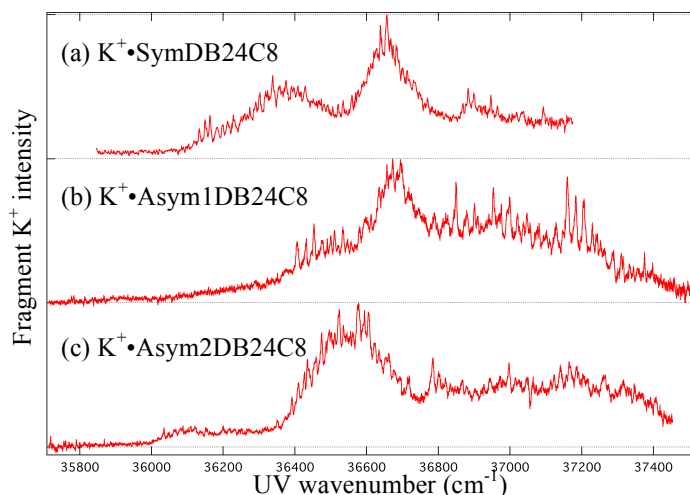


Fig. 2. UV spectra of the  $K^+$ •DB24C8 complexes

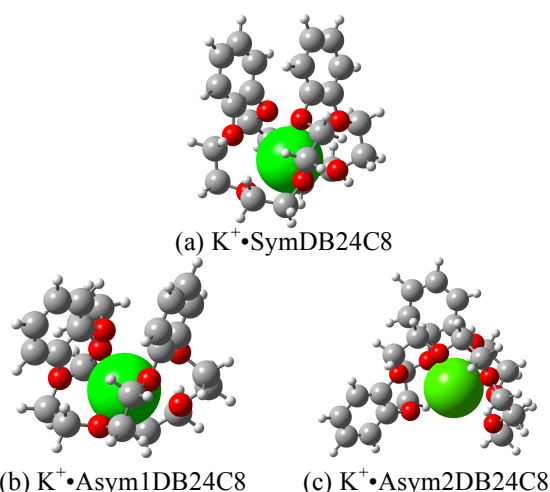


Fig. 3. The most stable structures of the  $K^+$ •DB24C8 complexes obtained with the geometry optimizations

## 【参考文献】

- [1] Pedersen, Science. **241**, 536 (1998)
- [2] Inokuchi et al., J. Phys. Chem. A, **119**, 8512-8518 (2015)
- [3] Kida et al., ChemPhysChem, **19**, 1331-1335 (2018)

## 桂皮酸エステルの *trans* → *cis* 光異性化の体系的な研究

<sup>1</sup> 広島大院理, <sup>2</sup> 東京農工大院 BASE, <sup>3</sup> 分子研, <sup>4</sup> 総研大,

<sup>5</sup> 東北大金研, <sup>6</sup> 北大院理, <sup>7</sup> JST-さきがけ

○木下真之介<sup>1</sup>, 宮崎康典<sup>1</sup>, 井口佳哉<sup>1</sup>, 江幡孝之<sup>1</sup>, 井上昂輔<sup>1</sup>,

長森啓悟<sup>1</sup>, 鬼塚侑樹<sup>1</sup>, 高口博志<sup>1</sup>, 赤井伸行<sup>2</sup>, 白男川貴史<sup>3,4</sup>,

江原正博<sup>3,4</sup>, 山崎馨<sup>5</sup>, 原渕祐<sup>6,7</sup>, 前田理<sup>6</sup>, 武次徹也<sup>6</sup>

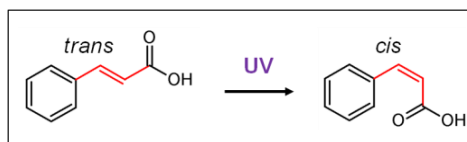
### Systematic study of *trans* → *cis* isomerization of cinnamate derivatives

○S.Kinoshita<sup>1</sup>, Y.Miyazaki<sup>1</sup>, Y.Inokuchi<sup>1</sup>, T.Ebata<sup>1</sup>, K.Inoue<sup>1</sup>,  
K.Nagamori<sup>1</sup>, Y.Onitsuka<sup>1</sup>, H.Kohguchi<sup>1</sup>, N.Akai<sup>2</sup>, T.Shiraogawa<sup>3,4</sup>,  
M.Ehara<sup>3,4</sup>, K.Yamazaki<sup>5</sup>, Y.Harabuchi<sup>6,7</sup>, S.Maeda<sup>6</sup>, T.Taketsugu<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Science, Hiroshima Univ., <sup>2</sup> Graduate school of BASE, Tokyo Univ. of A & T, <sup>3</sup> IMS, <sup>4</sup> SOKENDAI, <sup>5</sup> Institute of Materials Research, Tohoku Univ., <sup>6</sup> Graduate school of Science, Hokkaido Univ., <sup>7</sup> JST-Presto

**【Abstract】** The nonradiative decay (NRD) process involving *trans* → *cis* isomerization of methylcinnamate (MC) has been investigated by UV spectroscopy and lifetime measurement for the jet-cooled MC and product analysis with cold matrix IR spectroscopy. In the LIF spectrum, the electronic transitions of two species are observed at 33330 cm<sup>-1</sup> (band A) and 33750 cm<sup>-1</sup> (band B), while in the R2PI measurement they could not be detected but a new band was detected at 33960 cm<sup>-1</sup> (band C). A comparison of the experimental and calculated results of ionization potential suggests the band C is the <sup>1</sup>ππ\* states and the band A and band B are the <sup>1</sup>nπ\* state. TD-DFT calculation also predicts that S<sub>1</sub> is <sup>1</sup>nπ\* and S<sub>2</sub> is <sup>1</sup>ππ\*. The order of the electronic states of MC is opposite to other substituted cinnamates. The lifetime of band C is 10 ps, A transient state was detected and assigned to T<sub>1</sub>. The isomerization route of MC is thought to be “<sup>1</sup>ππ\*(*trans*) → <sup>1</sup>nπ\* → <sup>3</sup>ππ\* → S<sub>0</sub>(*cis*)”. We compare the NRD route of MC with other substituted cinnamates.

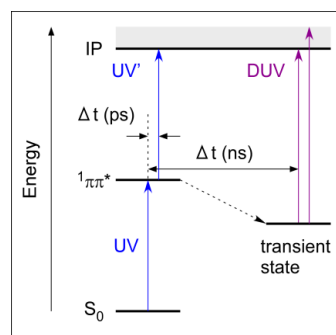
**【序】** 桂皮酸誘導体は、紫外光を吸収して *trans* → *cis* 異性化する分子として知られている (Fig. 1)。我々の先行研究で、パラ位に OMe 基や OH 基が置換した *p*-methoxy methylcinnamate (*p*-MMC), *p*-hydroxy methylcinnamate (*p*-HMC) は、S<sub>1</sub>(ππ\*) に励起後、“S<sub>1</sub> → <sup>1</sup>nπ\* → T<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>(*cis*)” の経路で異性化することを明らかにした [1]。一方、*p*-HMC の構造異性体の *o*-, *m*-HMC は、“S<sub>1</sub>(*trans*) 上で C=C 結合がねじれる → S<sub>0</sub>(*cis*)” という経路で異性化が進行し、構造異性体によって異性化経路が異なると結論した [2]。本研究では、置換基の無い methylcinnamate (MC) の異性化を含む無輻射緩和を研究した。超音速ジェ



**Fig. 1.** *trans* → *cis* isomerization of cinnamic acid

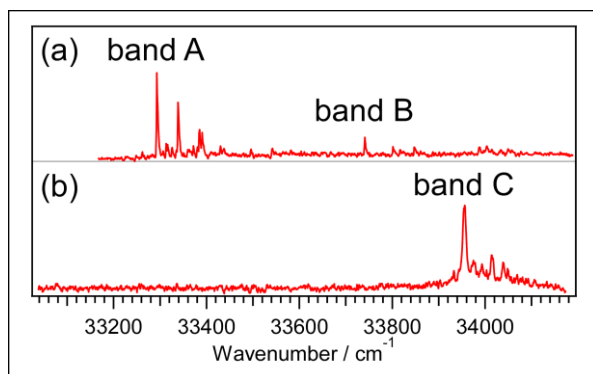
ット条件下で MC の LIF と R2PI スペクトルを観測し、励起状態寿命を測定した。また、過渡状態の観測も行った。さらに、極低温マトリックス赤外分光実験で紫外光照射後の生成物を特定した。

**【方法】**加熱気化させた MC を超音速分子線とし, R2PI 法と LIF 法で電子スペクトルを測定した。ピコ秒 UV-UV' pump-probe 実験で寿命を測定した。また, ナノ秒 UV-DUV pump-probe 実験により無輻射緩和して生成する過渡電子状態をイオン化検出し, 寿命とエネルギー準位を求めた。実験のエネルギーダイアグラムを Fig. 2 に示す。



**Fig. 2.** Energy diagram and excitation scheme

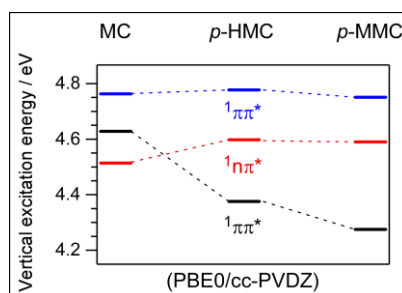
**【結果・考察】**電子スペクトル: Fig. 3(a), (b)に超音速ジェット冷却した MC の LIF スペクトルと 2 波長 R2PI スペクトルをそれぞれ示す。LIF スペクトル上の band は, Ebata 等により band A, B を原点とする 2 つの conformer の電子遷移であると報告されている [3]。一方, R2PI スペクトルには band A, B が観測されず, 新たに band C が現れた。band C 経由のイオン化閾値測定と TD-DFT 計算 (PBE0/cc-PVDZ)の結果より band C を



**Fig. 3.** Electronic spectra of MC ((a) LIF, (b) R2PI)

$^1\pi\pi^*$ 状態, band A, B を  $^1n\pi^*$ 状態と帰属した。つまり, MC の  $S_1$ ,  $S_2$  はそれぞれ  $^1n\pi^*$ ,  $^1\pi\pi^*$ であり,  $p$ -MMC,  $p$ -HMC の  $S_1$ ,  $S_2$  と逆転することが分かった。計算でも同様の結果が得られた(Fig. 4)。

**寿命測定と無輻射緩和経路:**ピコ秒 UV-UV' pump-probe 実験より MC の  $S_2(\pi\pi^*)$ 寿命は 10 ps 以下と短いことが分かった。また, ナノ秒 UV-DUV pump-probe 実験で  $S_2(\pi\pi^*)$ から緩和して生成する過渡状態を観測した。また, エネルギー準位は  $21260\text{ cm}^{-1}$ , 寿命は 20 ns と求まり, 過渡状態を  $^3\pi\pi^*$  と帰属した。さらに, 極低温マトリックス赤外分光実験により MC は紫外光照射後に  $trans \rightarrow cis$  異性化することを確認した。以上より MC の異性化経路を " $^1\pi\pi^*(trans) \rightarrow ^1n\pi^* \rightarrow ^3\pi\pi^* \rightarrow S_0(cis)$ " と結論した。発表では MC を基本にして置換基が電子状態や無輻射過程, 異性化に及ぼす影響を議論する予定である。



**Fig. 4.** Vertical excited energy of MC,  $p$ -HMC and  $p$ -MMC

**【参考文献】** [1] K. Yamazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 4001-4007

[2] S. Kinoshita *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 175583

[3] T. Ebata *et al.*, *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 803