

**エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による
K⁺イオンチャンネル部分ペプチド・アルカリ金属イオン錯体の赤外分光
—イオン選択性へのボトムアップ・アプローチ**

¹東工大化生研, ²イリノイ大

○石内俊一¹, 佐々木裕太¹, 根来拓己¹, James M. Lisy^{1,2}, 藤井正明¹

**Infrared spectroscopy of alkali metal ion complexes of partial peptide of K⁺
ion channel by using electrospray cryogenic ion trap technique
- Bottom-up approach to ion selectivity**

○Shun-ichi Ishiuchi¹, Yuta Sasaki¹, Takumi Negoro¹, James M. Lisy^{1,2}, Masaaki Fujii¹

¹Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

²Department of Chemistry, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA

【Abstract】 K⁺ channels have the unique ability to allow the selective passage of potassium ions at near diffusion-limited rates while inhibiting the passage of more abundant sodium ions. Local interactions between chemical functional groups and the ions are responsible for both selectivity and transport. As a model for one such key interaction, the structures of Na⁺ and K⁺ complexed to the AcYHNMe peptide, a partial sequence to replicate the GYG portion of the selectivity filter of a K⁺ channel, have been determined from infrared laser spectroscopy combined with electrospray / cold ion trap technique. Two C=O stretching bands have been observed in each complex, and revealed to be derived from different isomers by IR-IR double resonance methods. One isomer has the ion bound to the two C=O groups, which is similar to the structure in protein. Another has, in addition, a cation- π interaction with the aromatic ring of tyrosine. The former isomer is dominant in K⁺ complex, while the latter one contributes largely in Na⁺ complex.

【序】 カリウムイオンチャンネルは膜タンパク質であり, K⁺を拡散律速に近い速度で透過させるのに対して, それよりも多量に存在しているNa⁺は透過させない. K⁺のイオン半径は1.51 Åであるのに対して, Na⁺は1.16 Åであり, Na⁺がなぜ透過できないのかは, 単なる孔の大きさでは説明できない. この様な選択的イオン透過のメカニズムは非常に興味深く, これまで多くの研究がなされている. MacKinnonらはカリウムイオンチャンネルKcsAの結晶構造解析に成功し, 選択フィルターと呼ばれるアミノ酸配列GYG (G: Gly, Y: Tyr)がK⁺に配位することを見出した[1]. この配位構造はK⁺の水和構造に近い為, K⁺の脱水和によるエネルギー損失を, 選択フィルターに結合して得られるエネルギー利得が相殺する. 一方, Na⁺の場合は, Na⁺のイオン半径が選択フィルターにマッチしておらず, 水和構造の方が安定であるため, 選択フィルターに結合しにくいと考えられている. 選択フィルターにK⁺が結合している様子は原子分解能で明らかになった一方で, Na⁺が水和と競合して選択フィルターから除外される様子は実験的に観測されている訳ではなく, 理論計算[2]からの類推である. 分子選択性のメカニズムを解明するためには, なぜ結合するのかだけでなく, (近い構造なのに) なぜ結合しないのかも明らかにする必要があるが, 後者に関しては構造化学に基づく実験的なアプローチがこれまで困難であった.

そこで本研究では, KcsAの選択フィルターGYGの部分ペプチドAcYHNMeとアル

カリ金属イオンの相互作用を気相クラスター分光の手法を用いて解明することを着想した。この様な相互作用中心だけを取り出して研究するボトムアップ・アプローチは、既にアドレナリンレセプターとアドレナリン及びその類似分子との相互作用の研究に適用し、分子認識機構の解明に有効な手法であることが示されている[3]。本研究では、イオン選択メカニズムの解明の第一歩として、AcYNHMeのNa⁺及びK⁺錯体の構造の違いを赤外分光法を用いて明らかにすることを目的とした。

【実験方法】 エレクトロスプレー法により Na⁺-AcYNHMe 及び K⁺-AcYNHMe を気相中に生成し、冷却イオントラップで~10 K に冷却した[4]。ここに水素ガスを導入しトラップしたイオンに水素分子を付着させた。波長可変赤外レーザーを導入し、赤外吸収によって生成した水素脱離イオン（フラグメントイオン）を検出する。フラグメントイオンは赤外吸収したときだけ生成するので、フラグメントイオン量をモニターしながら赤外レーザーを波長掃引することで赤外光解離（IRPD）スペクトルを測定できる。複数の異性体が共存する場合、この方法では各異性体の赤外スペクトルの重ね合わせが測定される。異性体ごとの赤外スペクトルを測定するために IR² dip 分光法を用いた（図1）。この方法では ν_P を IRPD スペクトルに観測されたあるバンドに固定し、生成するフラグメントイオンを検出する。フラグメント量は ν_P でプローブしている振動バンドを与える異性体のゼロ振動状態の分子数に比例する。ここに別の赤外レーザー ν_{IR} を照射し波長掃引する。 ν_{IR} がプローブしている異性体を振動励起すると、 ν_P によって生じるフラグメント量が減少する。従って、特定の異性体の赤外スペクトルをフラグメント量の減少として測定できる。

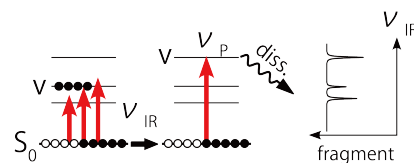


Fig. 1. IR² dip spectroscopy.

【結果・考察】 図2に Na⁺-AcYNHMe 及び K⁺-AcYNHMe の IRPD スペクトルを示す。両錯体のスペクトルには 1650~1700 cm⁻¹ 付近に強いバンドが観測され、これらは amide-I (C=O 伸縮振動) バンドに帰属される。Na⁺錯体では 1680 と 1700 cm⁻¹ に 2 本観測されるが、K⁺錯体では後者が弱く観測される。IR² dip 分光の結果、それぞれのバンドは異なる異性体由来であることが分かった。量子化学計算の結果、前者は 2 つの C=O が配位した構造 (O/O)，後者はこれらに加えベンゼン環も配位した構造 (O/O/R) の amide-I バンドであると帰属された。つまり K⁺錯体では O/O 構造がメインであるのに対して、Na⁺錯体では O/O/R の寄与が著しく増大している。O/O はタンパク質中の構造と類似しているが、O/O/R はタンパク質中では実現できない構造である。つまり、Na⁺錯体で O/O/R 構造の寄与が大きいことは、選択フィルター-GYG に対する Na⁺の O/O 型の配位が不安定であることを示唆している。講演では IR² dip スペクトルとそれぞれの異性体の安定性の度合いの温度依存性を議論する。

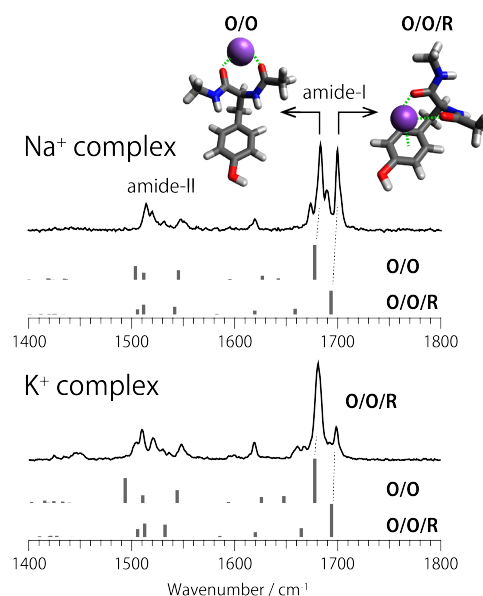


Fig. 2. IRPD spectra and calculated IR spectra of Na⁺-AcYNHMe and K⁺-AcYNHMe.

【参考文献】

- [1] J. H. Morais-Cabral, et al., *Nature* **414**, 37 (2001)., Y. Zhou, et al., *ibid.* **414**, 43 (2001).
- [2] T. Allen, et al., *Biophys. J.*, **77**, 2502 (1999).
- [3] T. Sekiguchi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 5626 (2018).
- [4] S. Ishiuchi, et al., *J. Mol. Spectrosc.* **332**, **45** (2017).

水分子間水素結合に対する第 2 隣接水素結合の影響解析

¹ 広島大院理, ² 東北大院理, ³ 慶応大理工
赤瀬大¹, 相田美砂子¹, 大野公一², ○岩田末廣³

Analysis of Influence from the Second Neighboring Hydrogen Bonds on Strength of Water-Water Hydrogen Bonds

Dai Akase¹, Misako Aida¹, Koichi Ohno², ○Suehiro Iwata³

¹ Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

² Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

³ Department of Chemistry, Keio University, Japan

【Abstract】 Water molecules and hydrogen bonds(HBs) in 175 fused cubic (H₂O)₁₂ and in 95 (H₂O)₈ and 225 (H₂O)₁₂ optimized with the SHS – MP2/aug-cc-pVDZ procedure were analyzed. The geometric parameters of water molecules are classified with the surrounding HBs of the 1st neighbor waters, which implies that the 2nd neighboring HBs influence the structure of the molecule. The characteristic factors (Ω^A and Ω^D) for the hydrogen acceptors and donors were introduced with numerical formulae defined by the 1st and 2nd (and even the 3rd) neighboring HBs. The sum ($\Omega^A + \Omega^D$) is correlated with the strength of HBs.

【序】 水分子間の水素結合の強さは、水素供与分子(H-d)と水素受容分子(H-a)が他の周囲の分子とどのように結合しているかに強く依存していることは広く知られている[1]。その起因を明らかにし、適切な指標を作るために、①規則的構造を持つ cubic8 量体(14 個)と fused cubic12 量体(175 個)(以後 fc)、②scaled hypersphere search (SHS)法で得られた初期構造から MP2/aug-cc-pVDZ で構造最適化した 8 量体(95 個)(SHS8)と 12 量体(225 個)(SHS12)の水クラスター[2]を対象として解析を行った。

【研究手法】 局所射影分子軌道摂動法によって各クラスター内の水素結合対間の電荷移動項、分散項を計算し、水分子の構造や水素結合ネットワークと対相互作用エネルギーとの相関を調べた。解析には python とその modules(numpy, pandas 等)群を活用した。ネットワーク内の水分子を特徴付けるために、隣接する分子まで含めた記法を導入する。二本の水素供与型結合、一本の受容型結合をしている水分子を DDA 型とし、更に水素結合の相手の水分子の型を下付に加えることにする。Table 1 にその例を示す。対応する数値指標も得ることが出来た。しかし、ネットワーク中の水素供与体と受容体間の結合を特徴付けるにはこの記法では不都合があり、別の記法、数値指標が有用であることが判明した。

Table 1. Average Geometric Parameters for Each Type of Water

Type of Water	Clust	cases	LongOH	shortOH	∠HOH
D _{DDA} A _{DDA} A _{DAA}	12	120	1.004(4)	0.966(0)	105.2(2)
D _{DDA} A _{DDA} A _{DAA}	8	30	1.001(5)	0.965(1)	105.6(2)
D _{DDA} A _{DDAA} A _{DDA}	12	207	0.998(3)	0.965(0)	105.6(2)
D _{DDA} A _{DDA} A _{DDA}	12	424	0.997(3)	0.965(0)	105.5(3)
D _{DDA} A _{DDAA} A _{DDA}	fc	124	0.996(3)	0.966(1)	105.4(3)
D _{DAA} A _{DDA} A _{DDA}	12	115	0.985(2)	0.966(0)	105.4(1)
D _{DDA} D _{DAA} A _{DDAA}	fc	108	0.984(2)	0.972(1)	102.5(3)
D _{DAA} A _{DDAA} A _{DDA}	fc	196	0.982(2)	0.966(0)	105.1(3)
D _{DDAA} D _{DAA} A _{DAA}	12	179	0.980(3)	0.976(2)	103.6(8)
D _{DAA} D _{DAA} A _{DDA}	12	120	0.976(1)	0.974(1)	103.9(5)
D _{DDAA} D _{DAA} A _{DDA}	fc	207	0.975(1)	0.973(1)	103.5(4)
D _{DAA} D _{DAA} A _{DDA}	8	33	0.975(1)	0.973(1)	103.6(6)

Cl: 12 for (H₂O)₁₂ obtained by SHS; 8 for (H₂O)₈ obtained by SHS; fc for fused cube (H₂O)₁₂.

【結果考察】 [1]隣接する分子を含めた分子の型別に OH 距離と HOH 角の平均値を Table 1 に示す。例えば、第 1 行は SHS12 の中の 120 個(2700 個の内)の水分子の平均構造で、()内の数は最後の桁に対する標準偏差値を与え

ている。ここには示していない場合を含め、分子構造は、隣接分子の型を含めた分類によって、構造最適化の精度内で定まっている。「隣接分子の型」は、水素結合の観点からは、第 2 隣接水素結合によって決まっている。この水分子の分類は、クラスター全体の安定性の判定にも使える事もより明確になった。

[2] polyhedral water clusters の研究において[1]、水素結合の強さを表す指標として、Mulliken の電荷移動理論に基づいた摂動論によって水素受容・供与体に対して characteristic factors (Ω^A, Ω^D) を導入した。 Ω^A, Ω^D を計算するために、水素受容・供与体を数値的に型分類する。Fig.1 に最も簡単な例を示す。第 3 隣接まで含めた一般式は、Fig.2 になる。第 1 隣接水素結合で展開を止めると、 $\Omega^D(\underline{d}[m_0^d; n_0^d]) = a(m_0^d - n_0^d)\lambda^2$ 、 $\Omega^A(\underline{a}[m_0^a; n_0^a]) = p(n_0^a - m_0^a)\lambda^2$ となる。ここで a, p, λ^2 は正のパラメータで、 Ω^A, Ω^D の和が負の大きな値になるほど水素結合は強くなる事を文献[1]で明らかにしている。水素結合距離と電荷移動項などを、第 2 隣接水素結合までの Ω^A, Ω^D の関数として、*lmfit* module による非線形最小 2 乗法でパラメータを決めた。Fig.3 は SHS8 の水素結合対を第 2 隣接水素結合までの分類でタイプ毎に平均を取った後にパラメータを決めて図にした。 $\Omega^A + \Omega^D$ が水素結合の強さに対して指標となっていることを示している。しかしながら、大きな分散があり、特に SHS12 では、系統的な分散も見いだされた。特に場合の数(96 対)の多い $[1(1;1);1(1;1)]\underline{a} \leftarrow d[1(1;1);1(0;2)]$ に対する第 3 隣接水素結合の影響を調べた。この対の $\{R_{O\cdots O}, R_{O\cdots H}\}$ の平均値(標準偏差)は、 $[2.860(0.027), 1.900(0.065)]$ である。第 3 隣接水素結合の指標として、Fig.2 で定義した n, m を用いて、 $S^{AD3} \equiv \sum_{xy}^{a,d} \sum_{ij}^{1,2} [(m_{ij}^{axy} - n_{ij}^{axy}) + (n_{ij}^{dxy} - m_{ij}^{dxy})]$ を定義すると、 $S^{AD3} = [-2, -1, 0, 1, 2]$ の水素結合距離 $\{R_{O\cdots O}, R_{O\cdots H}\}$ の平均値は $\{2.836, 1.865\}, \{2.842, 1.873\}, \{2.852, 1.883\}, \{2.861, 1.893\}, \{2.881, 1.936\}$ という明瞭の傾向を示している。 Ω^A, Ω^D に、第 3 隣接水素結合からの寄与を加えた解析の必要性が明らかになった。「水分子」の構造とは異なり、分子間の距離等には、広い水素結合ネットワークの構造が強く影響を与えている。適切なモデル化によって有用な指標を得ることができると期待される。

【参考文献】 [1] S. Iwata *et al.* *PCCP*. **18**, 19746 (2016) (<https://doi.org/10.1039/C6CP02487D>), 他の文献はこの論文を参照。 [2] 赤瀬, 相田, 大野, 岩田, 第 10 回分子科学討論会, 3A11 (2016).

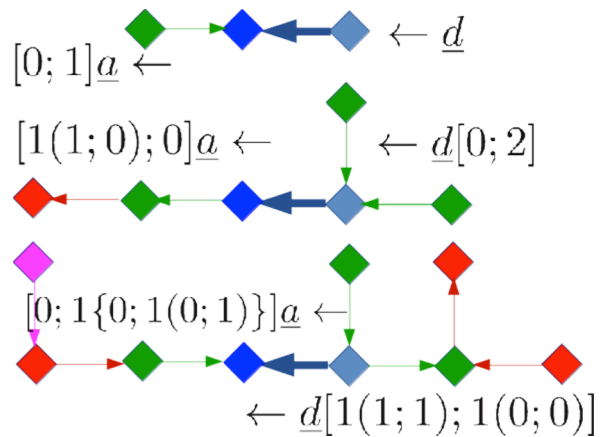


Figure 1 Examples of H-donor and H-acceptor

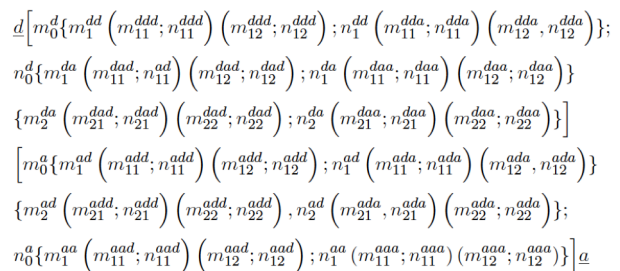
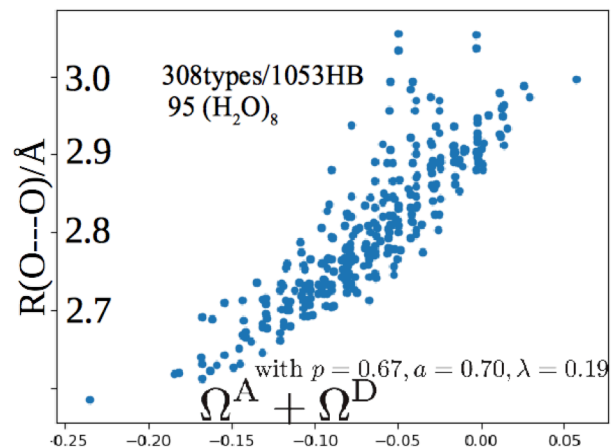


Figure 2 Types of H-donor and H-acceptor

Figure 3. $R(O\cdots O)$ versus $(\Omega^A + \Omega^D)$



この対の $\{R_{O\cdots O}, R_{O\cdots H}\}$ の平均値(標準偏差)は、 $[2.860(0.027), 1.900(0.065)]$ である。第 3 隣接水素結合の指標として、Fig.2 で定義した n, m を用いて、 $S^{AD3} \equiv \sum_{xy}^{a,d} \sum_{ij}^{1,2} [(m_{ij}^{axy} - n_{ij}^{axy}) + (n_{ij}^{dxy} - m_{ij}^{dxy})]$ を定義すると、 $S^{AD3} = [-2, -1, 0, 1, 2]$ の水素結合距離 $\{R_{O\cdots O}, R_{O\cdots H}\}$ の平均値は $\{2.836, 1.865\}, \{2.842, 1.873\}, \{2.852, 1.883\}, \{2.861, 1.893\}, \{2.881, 1.936\}$ という明瞭の傾向を示している。 Ω^A, Ω^D に、第 3 隣接水素結合からの寄与を加えた解析の必要性が明らかになった。「水分子」の構造とは異なり、分子間の距離等には、広い水素結合ネットワークの構造が強く影響を与えている。適切なモデル化によって有用な指標を得ることができると期待される。

フェノール-アルキルシランクラスターの電子励起状態における 二水素結合

—OH伸縮と分子間振動の強い相互作用—

¹北里大院理, ²北里大理, ³静岡大理

○清水拓駿¹, 内田雅紹¹, 笠原康利², 松本剛昭³, 石川春樹²

Dihydrogen bond in the electronic excited states of various phenol-alkylsilane clusters: Strong interaction between the OH stretching and intermolecular vibrational modes

○Takutoshi Shimizu¹, Masaaki Uchida¹, Yasutoshi Kasahara²,
Yoshiteru Matsumoto³, Haruki Ishikawa²

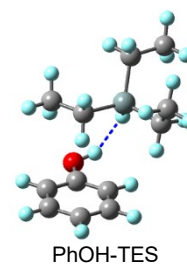
¹Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

²School of Science, Kitasato University, Japan

³Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 We have been investigating the character of the dihydrogen bond involving the Si-H group. According to the previous study, the structures of the phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters are determined by the competition between the dihydrogen bond and the dispersion interaction. To reveal intrinsic characters of the Si-H···H-O dihydrogen bond, a contribution of the dispersion interaction should be reduced. In the present study, we have recorded infrared spectra of the phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded cluster in the S_1 state. Since the acidity of phenol much increases in the S_1 state, the balance between the dihydrogen bond and the dispersion interaction is expected to change. The observed redshift of the OH stretching band indicates the strengthening of the dihydrogen bond in the S_1 state. Moreover, it was found that the OH stretching band in the S_1 state exhibits Franck-Condon like patterns. This behavior indicates a strong coupling between the OH stretch and the intermolecular vibrational modes.

【序】 気相分子クラスターは分子間相互作用を詳細に研究するのに格好の対象である。我々は正負の逆の部分電荷を持った水素原子同士に働く二水素結合に着目し、Si-H 基を含む種々のフェノール-アルキルシラン二水素結合クラスターの赤外分光及び量子化学計算を行い、その性質の解明を進めてきた[1-4]。その結果、1対1クラスターでは二水素結合と分散相互作用の競争によってクラスターの構造が決定することが明らかになった。二水素結合の本来の性質を明らかにするためには、分散相互作用の寄与を下げる必要がある。フェノールは S_1 状態になると酸性度が増大するため、二水素結合と分散相互作用の競争のバランスの変化が期待できる。そこで我々は、フェノール-トリエチルシラン (PhOH-TES) の S_1 状態における赤外分光を行い、二水素結合強度の変化について調べた[5]。その過程で、OH 伸縮バンドが Franck-Condon 様のバンドパターンを示すことを見出し、OH 伸縮振動と分子間振動の間の強いカップリングが示唆されたので、その詳細を考察する。



【方法 (実験・理論)】 本研究では紫外-赤外二重共鳴分光法を用いて S_1 状態における赤外スペクトルを測定した。 S_0 および S_1 状態の構造最適化，振動数解析には (TD)-CAM-B3LYPD/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数計算を行った。

【結果・考察】 PhOH-TES クラスターの蛍光励起スペクトルを Fig. 1 に示した。 PhOH 単量体の低波数側に明瞭な 16 cm^{-1} 間隔のプログレッションを示す異性体が現れている。 この異性体を A，プログレッションを示す低波数の分子間振動モードを a とする。 $\nu_a = 0$ から 4 準位への振電バンドを励起に用いた紫外-赤外二重共鳴スペクトルを測定した結果を Fig. 2(a) に示した。 赤外吸収前

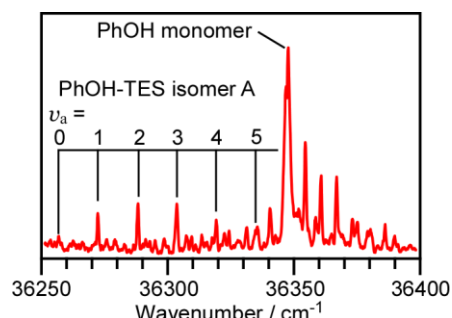


Fig. 1. Fluorescence spectrum of PhOH-TES cluster.

の分子間振動準位によって，バンドパターンが異なることがわかる。 Fig. 2(b) は同じスペクトルを S_1 状態における振動エネルギーに対してプロットしたものである。 この図に現れている約 15 cm^{-1} の分子間振動もその波数からモード a と帰属した。 類似の報告[6,7]を参考にして，この OH 伸縮振動のバンドパターンは，OH 伸縮振動遷移が電子遷移のように振る舞い，分子間振動の遷移が Franck-Condon 的に現れたものと解釈した。

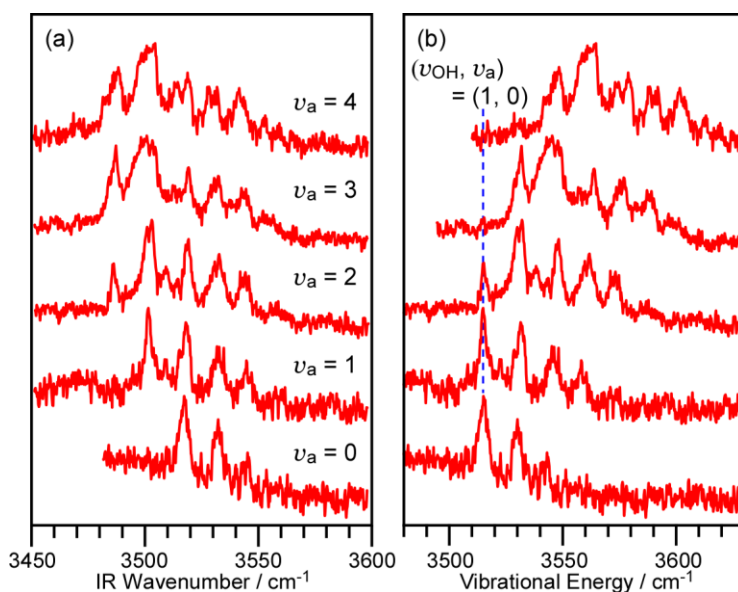


Fig. 2. (a) IR spectra of PhOH-TES in the S_1 states. The initial level for each transition is indicated in the figure. (b) IR spectra plotted against vibrational energies in the S_1 state. The position of the $(\nu_{\text{OH}}, \nu_a) = (1, 0)$ level is indicated by the broken line.

高振動数の OH 伸縮振動と低振動数の分子間振動が結合していることは非常に興味深い。 モード a では二水素結合している 2 つの H 原子間距離が変化することから，二水素結合を通したモード間の結合であると考えられる。 TD-DFT 計算においても OH 伸縮振動とモード a の間の非調和性が示されている。 講演では，モード間結合の考察の詳細を発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Ishikawa, Saito, Sugiyama, Mikami, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
- [2] Ishikawa, Kawasaki, Inomata, *J. Phys. Chem. A* **119**, 601 (2015).
- [3] 渋谷, 水野, 笠原, 石川, 第 10 回分子科学討論会, 3P008 (2016).
- [4] 内田, 清水, 笠原, 松本, 石川, 第 11 回分子科学討論会, 2P009 (2017).
- [5] 清水, 内田, 笠原, 松本, 石川, 第 11 回分子科学討論会, 3P012 (2017).
- [6] Heine, Kratz, Bergmann, Schofield, Asmis, Jordan, McCoy, *J. Phys. Chem. A* **118**, 8188 (2014).
- [7] Zabuga, Kamrath, Rizzo, *J. Phys. Chem. A* **119**, 10494 (2015).

フェノール-アルキルシランクラスターにおけるSi-H...H-O型二水素結合 —電子スペクトルによる再考—

¹北里大院理, ²北里大理, ³静岡大理

○内田雅紹¹, 清水拓駿¹, 木暮良樹², 笠原康利², 松本剛昭³, 石川春樹²

Si-H...H-O type dihydrogen bond in the phenol-alkylsilane clusters: Re-investigation based on the electronic spectra

○Masaaki Uchida¹, Takutoshi Shimizu¹, Yoshiki Kigure², Yasutoshi Kasahara²,
Yoshiteru Matsumoto³, Haruki Ishikawa²

¹ Graduate School of Science, Kitasato University, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

³ Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 To investigate the intrinsic nature of the Si-H...H-O type dihydrogen bond, we have been carrying out infrared spectroscopic study on various phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters. It is revealed that the competition between the Si-H...H-O type dihydrogen bond and the dispersion interaction determines the structure of the dihydrogen-bonded clusters. However, it is difficult to determine the cluster structures based on the information provided by infrared spectra only. Thus, to determine structures of phenol-alkylsilane dihydrogen-bonded clusters, we have re-analyzed electronic spectra of these clusters. Another spectroscopic information is Franck-Condon patterns in the electronic excitation spectra, since they reflect the difference in the equilibrium structures between the S_0 and S_1 states. We measured IR-UV hole-burning spectra and analyzed the Franck-Condon patterns. The Franck-Condon patterns for the phenol-ethyltrimethylsilane clusters were well reproduced. The same analysis is applied to the other clusters.

【序】 近年の赤外分光や量子化学計算の発達により弱い分子間相互作用についての研究が進められるようになってきた。その一つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合とは正と負の逆の部分電荷をもった2つの水素原子の間に働く水素結合である。我々は以前よりプロトン供与体としてフェノール (PhOH) を用いていくつかのアルキルシランとの二水素結合クラスターの構造や二水素結合の強度について赤外分光を用いて検討してきた[1-5]。その結果フェノール-アルキルシラン 1:1 クラスターでは二水素結合と分散相互作用の競争に構造が支配されることがわかったが、二水素結合の詳細な理解には至っていない。これまで PhOH の OH 伸縮振動とアルキルシランの SiH 伸縮振動に着目した考察を行ってきたが、構造決定を行うには情報が不十分である。分光学的データとして構造決定に有効なものに電子遷移における Franck-Condon パターンがある。これまでの研究から、異性体により特徴的なパターンを示すことがわかっているため、改めて Franck-Condon パターンの解析から構造決定を再考することとした。本講演ではフェノールとエチルジメチルシラン (EDMS) およびトリエチルシラン (TES) とのクラスターの結果を述べる。

【方法 (実験・理論)】 本研究では PhOH-EDMS, -TES 二水素結合クラスターについて、蛍光励起 (FE) スペクトルおよび異性体の識別のために赤外-紫外ホールバーニングスペクトルを測定した。Franck-Condon 因子は(TD-)CAM-B3LYPD/6-311++G(d,p)レベルの量子化学計算の結果を基に pGopher プログラムで計算した。

【結果・考察】 まず異性体が 2 つしかない PhOH-EDMS から検討した. Fig. 1 に蛍光励起 (FE) スペクトルと 2 つの異性体 A および B の IR-UV ホールバーニングスペクトルを示した. PhOH 単量体の 0-0 バンドから 83 cm^{-1} の低波数シフトを示し, 16 cm^{-1} 間隔の明瞭なプログレッションを示す異性体 A と, 20 cm^{-1} の小さい低波数シフトで, 混み入ったバンドパターンを示す異性体 B が存在する. Fig. 2 に各異性体の構造を示したが, フェニル基に対する EDMS のエチル基の配向が大きく異なることがわかる. Fig. 1 に密度汎関数計算に基づいた Franck-Condon パターンも併せて示した. 計算では遷移波数, 励起状態の振動数ともに大きめに出るため, スケールをかけたものを示している. 特に異性体 A については良くパターンを再現し, 異性体の構造決定に有効であることが確かめられた.

Fig. 3 に PhOH-TES の FE スペクトル, PhOH-TES の異性体 A の IR-UV ホールバーニングスペクトルを示した. PhOH-TES の異性体 A は PhOH-EDMS の異性体 A とよく似たパターンを示すことからフェニル基と分散相互作用を示すエチル基の配向に共通点があると考えられる. 赤外スペクトルが実測を再現し, PhOH-EDMS の異性体 A と類似の構造を持つ PhOH-TES 異性体の候補は複数存在する. エネルギー的に安定な構造 (i) と (ii) を Fig. 4 に示したが, エネルギー差も小さく決定には至らなかった. しかし Fig. 3 に示したシミュレーションから構造 (ii) のパターンが異性体 A について良く再現しており, 異性体 A は構造 (ii) であると構造決定ができた.

講演では解析・構造決定の詳細を報告する.

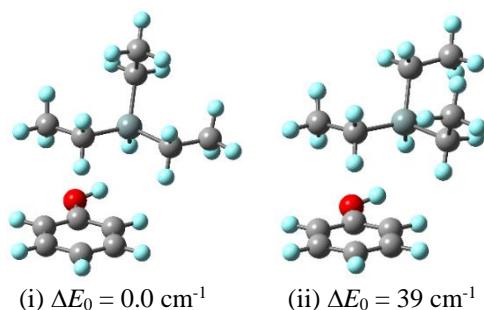


Fig. 4. Optimized structures (i) and (ii) of PhOH-TES clusters.

【参考文献】

- [1] Ishikawa, et al. *J. Chem. Phys.* 123, 224309 (2005). [2] Ishikawa, et al. *J. Phys. Chem. A* 119, 601 (2015).
 [3] 渋谷ら, 第 10 回分子科学討論会, 3P008 (2016). [4] 内田ら, 第 11 回分子科学討論会, 2P009 (2017).
 [5] 清水ら, 第 11 回分子科学討論会, 3P012 (2017).

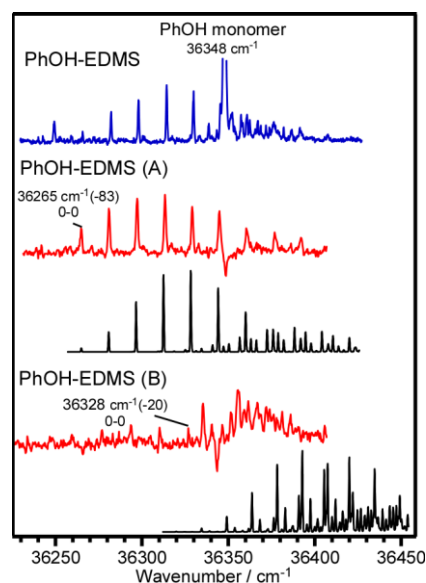


Fig. 1. FE (blue) and IR-UV hole-burning (red) spectra of PhOH-EDMS clusters. Simulated spectra of each isomer are also shown (black).

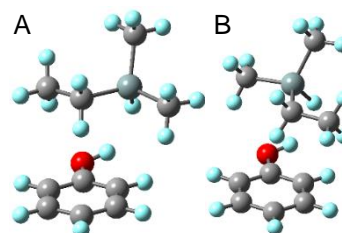


Fig. 2. Optimized structures of isomers A and B of PhOH-EDMS clusters.

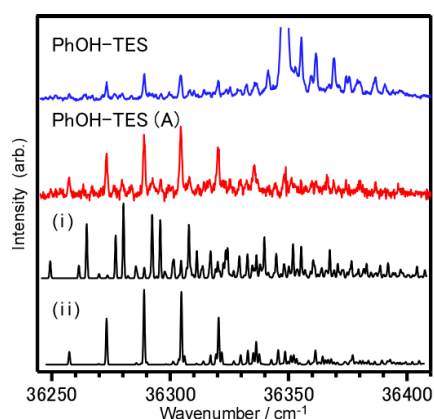


Fig. 3. FE (blue) and IR-UV hole-burning spectra (red) of isomer A of PhOH-TES clusters. Simulated Franck-Condon patterns of structure (i) and (ii) are also shown (black).

溶媒和構造の違いによるベンゾオキサゾールクラスターの電子遷移シフトへの影響

福岡大理

○山田勇治, 峯山芙美佳, 仁部芳則

Solvation-Structural Influence on Electronic Transition Shift for Benzoxazole Clusters

○Yuji Yamada, Fumika Mineyama, Yoshinori Nibu

Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

【Abstract】 Two isomers of mono-hydrated benzoxazole cluster (BO-W1), where water molecule forms the same hydrogen-bond (H-Bond) type to nitrogen atom in BO ring but its orientation is slightly different, were previously reported to have red-shifted and blue-shifted electronic transitions (W1r and W1b) by Wategaonkar's group. In this work we have investigated the origin of the opposite transition shift by comparing a change in H-bond strength upon electronic excitation between two isomers of benzoxazole-W₁ clusters, which was evaluated by measurement of H-bonded OH stretching vibrations in both S₀ and S₁ states by means of IR-UV and UV-IR double-resonance spectroscopies, respectively. In W1r, the H-bonded OH band is red-shifted upon electronic transition, meaning that H-bond in S₁ is stronger than that in S₀, while, in W1b, it weakens upon electronic transition. Thus, the opposite electronic shift of mono-hydrated BO is ascribed to the change in H-bond strength.

【序論】 溶媒和による芳香族分子の電子遷移シフトは、電子基底状態(S₀)と励起状態(S₁)との分子間相互作用の大きさの違いに由来する。すなわち、分子間相互作用が S₁ で強くなる場合は、溶媒和クラスターの電子遷移は高波数(blue)シフトし、一方、弱くなる場合は低波数(red)シフトする。当研究室では、様々な複素芳香族分子の溶媒和クラスターについて溶媒分子や溶媒和構造の違いによる電子遷移シフトについて研究を行ってきた。近年、Bhattacharjee らは超音速ジェット中に生成したベンゾオキサゾール水和クラスター(BO-W_n; n = 1, 2)の水和構造を赤外分光を用いて調べ、BOW1において2種類の異性体を見つけた[1]。さらに彼らは、水素結合したOHバンドのシフトの大きさからその2つの異性体をOH-O水素結合を形成する異性体ではなく、OH-N水素結合を形成し、かつ水分子の配向がわずかに異なる2種類の異性体に帰属した[1]。これら2つの異性体の電子遷移は、単量体の電子遷移に対してそれぞれ低波数側(W1r)と高波数側(W1b)にシフトし、このことから、同じOH-N水素結合を有する異性体にもかかわらず、励起状態において分子間相互作用が異なる安定化を示すことが分かった。この原因を調べるにあたり、基底状態と励起状態の水素結合強度を比較するために、それぞれの電子状態におけるOH伸縮振動領域の赤外スペクトルの測定を試みた。

【実験】 ジェット冷却されたBO水和クラスターは、水蒸気を含んだHeバッファー気体と共にBO蒸気を約3 atmの背圧をかけて真空中に噴出させることで生成した。それらに波長可変の紫外光を照射し、レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンドに紫外波長を固定し、紫外光の50 ns前または10 ns後に照射した赤外光の波長を掃引しながら蛍光の減衰をモニターするこ

とで、異性体選別を可能とする S_0 または S_1 電子状態における蛍光検出赤外 (FDIR) スペクトルを測定した。更に、(TD-)M06-2x/6-311++G(d,p) レベルの(時間依存)密度汎関数法を利用した S_0 状態及び S_1 状態の構造最適化と振動数計算を行い、観測結果と比較した。

【結果・考察】 Fig. 1 に BO 単量体の LIF スペクトル(a)とそれに水を含んだ場合の LIF スペクトル(b)を示す。36494 cm^{-1} の非常に強いバンドは BO 単量体の 0-0 バンドであり、水を加えることで水和クラスターに由来する複数のバンドが現れた。これらのバンドの単量体からのシフト値を()内に示す。一水和クラスターには、低波数シフト(W1r)及び高波数シフト(W1b)した2つの異性体が観測された。

これらのバンドに UV 波長を固定して赤外波長を掃引して得られた S_0 及び S_1 状態の FDIR スペクトルを Fig. 2 に示す。図中の挿入図は以前の研究[1]から帰属されたクラスター構造である。6員環の CH と水の酸素原子間で CH-O 相互作用を有する W1r では、水素結合した OH 伸縮振動バンドは Fermi 共鳴により分裂し、バンド位置からも比較的強い水素結合を形成していることが分かる。また、このバンドが光励起に伴い red shift しており、すなわち水素結合が強くなることが示唆された。この傾向は、(TD-)M06-2x/6-311++G(d,p) レベルの密度汎関数計算の結果が示す、3520 から 3517 cm^{-1} への red shift と一致する。一方、W1b において、水素結合した OH バンドの blue shift が観測されたことから、水素結合が S_1 で弱くなることが分かる。すなわち、基底状態に比べ励起状態でのポテンシャルの不安定化を示し、このことは電子遷移シフトの blue shift と矛盾しない結果を示した。

次に、W1b の水素結合の弱化を(TD-)M06-2x/6-311++G(d,p)レベルの(TD-)DFT 計算から求めた光励起に伴う構造変化の比較から、考察した。単量体において、 $\pi\pi^*$ 遷移による BO 発色団の2位の CH 結合 (C(2)H) が、1.07939→1.07638 Å への 0.3 pm 程の収縮が見られた。クラスターにおいても同様に C(2)H 結合の収縮が起こり、 S_0 状態において比較的歪みがある W1b の C(2)H-OH-N 水素結合ネットワークをさらに歪ませることが予想される。その結果、協同効果の大きな減少が水素結合の弱化を招いたと示唆された。当日の講演では、TD-DFT 計算から得られた電子遷移シフトの再現についても言及する予定である。

【参考文献】 [1] A. Bhattacharjee and S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5420-5427.T. Fukuoka et al. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 456 (2018).

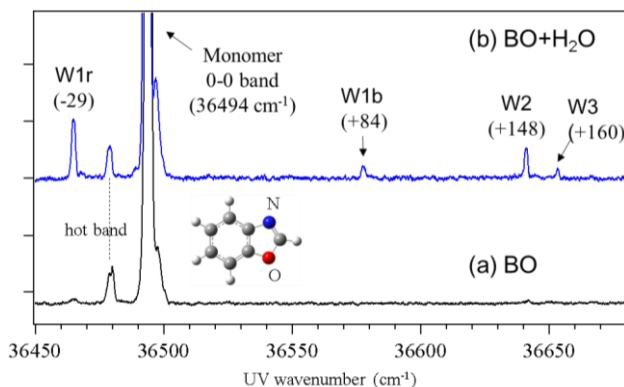


Fig. 1: LIF spectra of BO- W_n ($n = 1-3$). The values in parentheses indicate transition shift from monomer.

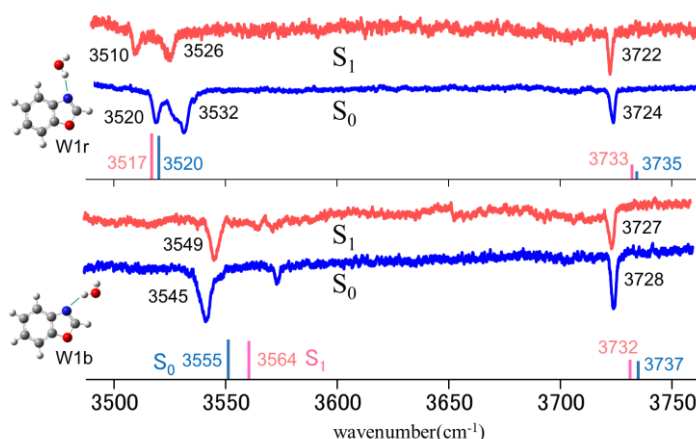


Fig. 2: FDIR spectra of BO- W_1 in S_0 and S_1 states. The lower stick spectra shows the calculated vibrational spectra of two isomers in S_0 and S_1 states (blue and red stick, respectively) geometry-optimized with (TD-)M06/6-311++G(d,p). Scaling factor is 0.9390.