

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550016

研究課題名（和文） 遷移金属イオンの溶媒和 / 生体関連分子との結合 - 気相クラスターの赤外分光による研究

研究課題名（英文） Solvation of transition-metal ions and binding with biologically-relevant molecules as studied by infrared spectroscopy of gas-phase clusters

研究代表者

大橋 和彦（OHASHI KAZUHIKO）

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：80213825

研究成果の概要（和文）：

溶媒和金属イオンを気相中に生成し、溶媒分子数ごとに選別した上でその赤外スペクトルを測定した。また、量子化学計算により溶媒和金属イオンの幾何構造や赤外スペクトルを予測し、実験結果との比較を行った。水やアンモニアによる Ag, Ni, Co, Fe, V 等の遷移金属イオンの溶媒和について、中心金属の電子配置と溶媒和イオンの配位構造の関係を明らかにした。さらに、遷移金属イオンと生体関連分子や機能性分子との錯体に関する量子化学計算を行った。

研究成果の概要（英文）：

Infrared (IR) spectra were measured for solvated metal ions prepared and size-selected in the gas phase. Quantum chemical calculations were carried out for predicting geometric structures and IR spectra of the ions. For hydration and ammonia solvation of Ag, Ni, Co, Fe, and V, relationship was established between electron configurations of the central metals and coordination structures of the solvated ions. Preliminary calculations were also performed for complexes of transition-metal ions with biologically-relevant and functional molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター, 遷移金属イオン, レーザー分光, 赤外スペクトル, 密度汎関数理論, 溶媒和構造, 配位構造, 水素結合

1. 研究開始当初の背景

我々のグループでは、質量選別—光解離分光装置を開発し、クラスターイオンの分光学的研究を進めている。この装置により、溶媒分子数の異なるイオンが混在している中から、目的のイオ

ンのみを選別・分離した上で分光測定を行うことができる。強力な波長可変赤外光源の導入を契機に、赤外分光と量子化学計算を組み合わせ、有機分子イオンの溶媒和構造を決定する研究を行ってきた。その後、レーザー蒸発型のクラ

スター源を設置し、金属イオンの溶媒和に関する研究を推進している。

気相クラスターを用いることにより、溶媒和が進行していく各段階において、金属イオンの溶媒和構造を逐次的に調べることが可能である。特に、赤外分光は、溶媒分子間の相互作用に敏感であるため、溶媒和構造を微視的に解明していく上で極めて有効である。本研究に先立って、 Mg^+ 、 Al^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ の水やアンモニアによる溶媒和について調査を行い、溶媒和金属イオンに対する赤外分光の有効性を確認するとともに、従来の研究手法では得られなかった興味深い事象を見出していた。しかし、複雑な電子構造をもつ遷移金属イオンの配位構造に関する研究はまだ十分ではなかった。

天然アミノ酸は気相中では双性イオン型構造をとらないが、金属イオンと錯体を形成すると双性イオン型構造が観測されるようになる。このように、金属イオンが生体分子に結合することによりその構造変化を引き起こし、生物学的機能に影響を与えることはよく知られている。その観点から、金属イオンと生体分子との相互作用を分子レベルで解明する第一段階として、金属イオンと複数の配位部位をもつ生体関連分子との結合様式を明らかにする必要があった。

2. 研究の目的

(1) 貴金属イオンの配位構造を支配する要因の解明：銅は鉄、亜鉛に続いて人体中に多い遷移金属である。気相中の Cu^+ に対する配位数が水とアンモニアで異なることを既に報告した。その原因の1つとして、 Cu^+-O 間と Cu^+-N 間の相互作用の違いが考えられる。そこで、O 配位、N 配位の溶媒としてそれぞれメタノール、メチルアミンを用いた研究を追加する。これまでの結果と合わせて、中心金属と配位原子の組合せによる相互作用の特徴について検討し、配位構造を支配する要因を解明する。

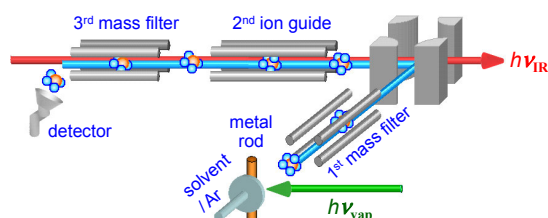
(2) 3~10 族の遷移金属イオンの配位・溶媒和構造：既に研究を進めている 11 族の Cu^+ および Ag^+ の電子配置は d^{10} であるのに対して、3~10 族の第 1 遷移金属イオンの電子配置は $3d^m$ または $3d^{m-1}4s^1$ ($m = 2-9$) であり、d 電子の空間分布は球対称ではない。このため、溶媒分子の配位において顕著な方向性が現れると予想される。そこで、 Sc^+ から Ni^+ までのイオンの配位・溶媒和構造を系統的に調査し、中心金属イオンの電子構造が配位・溶媒和構造に及ぼす影響について明らかにする。

(3) 金属イオンと複数の配位部位をもつ生体関連分子との結合：ペプチド結合部位をもつホルムアミド ($HCONH_2$) が金属イオン (M^+) と結合する際には、O あるいは N 原子による単座配位および O、N 両原子による2座配位が可能である。

まず、 $M^+(HCONH_2)_1$ の構造を決定し、 M^+-O 相互作用と M^+-N 相互作用の競合について解明する。さらに、 M^+ と結合する前後における $HCONH_2$ 分子の構造変化に着目し、 M^+ がもつ配位特異性が錯体の幾何構造に与える影響について検討する。

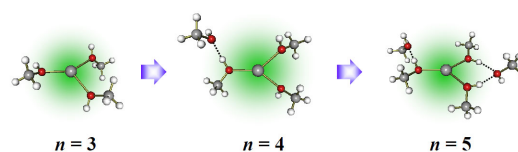
3. 研究の方法

レーザー蒸発型イオン源を備えた質量選別赤外光解離分光装置 (下図) を使用した。レーザー蒸発法により溶媒和金属イオンを気相中に生成し、質量分析法により溶媒分子数ごとにクラスターを選別・分離した上で、光解離分光法によりその赤外スペクトルを測定した。得られたスペクトルを解析して、溶媒和金属イオンの構造を決定した。また、量子化学計算により溶媒和金属イオンの電子構造や幾何構造、赤外スペクトルを予測し、実験結果との比較を行った。計算には主として九州大学情報基盤研究開発センターの研究用計算機システムを利用した。



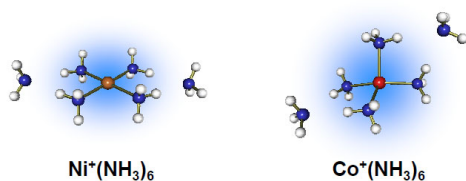
4. 研究成果

(1) Ag^+ のメタノール溶媒和： $Ag^+(CH_3OH)_n$ に対して赤外分光と理論計算を行った。 $n = 3$ には 2 配位構造が共存するが、その割合は約 15% に過ぎず、大部分は 3 配位構造であった。また、 $n = 4$ および 5 においても 3 配位構造が支配的であることが分かった。3 (あるいは 4) 配位を好むという点で、 $Ag^+(CH_3OH)_n$ と $Ag^+(H_2O)_n$ の配位構造は類似しているが、2 配位を好む $Cu^+(H_2O)_n$ とは対照的であることが判明した。

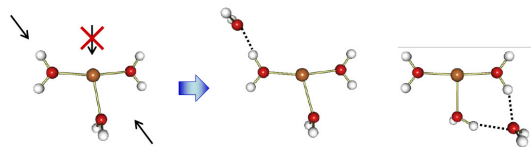


(2) アンモニアによる Ni^+ および Co^+ の溶媒和： $Ni^+(NH_3)_n$ および $Co^+(NH_3)_n$ について調査した。 $n = 4$ では、両金属ともにすべての溶媒分子が金属に直接配位した 4 配位構造が支配的であった。ところが、理論計算を行うと、同じ 4 配位でも Ni^+ は平面 4 配位型構造、 Co^+ は正 4 面体型構造となった。さらに n が増加してもスペクトルがほとんど変化しないことから、それぞれの $n = 4$ における構造が核となって溶媒和が進行すると結論した。 Co^+ の正 4 面体型配位は、電子配置から予想される構造と異なるため、金属-溶媒

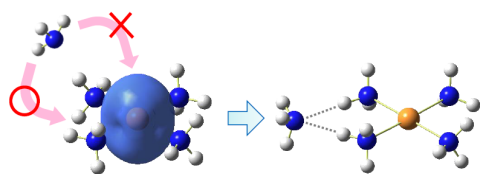
間、溶媒-溶媒間の相互作用の微妙なバランスにより配位構造が決定されていると解釈した。



(3) Co^+ の水和: $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に対して赤外分光と理論計算を行った。計算によると、 $n = 3$ の配位構造は T 字型であり、さらなる配位の余地がある。しかし、 $n = 4$ において、4 番目の水分子は Co^+ に直接配位せず、水素結合により第 2 溶媒和圏を占めることが分かった。さらに $n = 5$ および 6 においても、T 字型の配位構造が保持される。そこで、 $\text{Co}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$ 会合反応について 2 次元ポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。水素結合構造に対応するエネルギー極小が入口チャンネルに存在するため、 Co^+ への直接配位が制限されることが分かった。このように、 Co^+ の水和過程の初期段階では配位の不飽和が起きることが判明した。



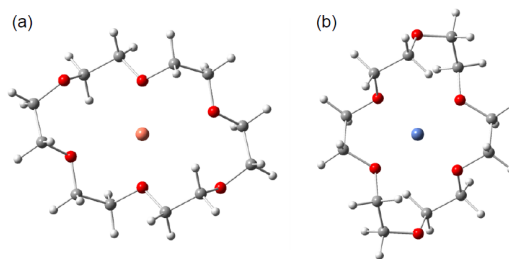
(4) V^+ のアンモニア溶媒和: $\text{V}^+(\text{NH}_3)_n$ について調査した。 $n = 4$ では 4 配位構造が支配的であった。また、理論計算では平面 4 配位型構造が最安定であった。これは、中心金属の電子配置から予想される配位構造である。5 番め以降の溶媒分子は V^+ には直接配位せず、水素結合により第 2 溶媒和圏を占めることが分かった。ところが、高精度の理論計算を行ったところ、 $n = 6$ では 6 配位構造が最安定となった。それにもかかわらず実験で 4 配位構造が観測されたのは、エントロピーの効果であると解釈した。既報の $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および Cu^+ , Ni^+ , Co^+ の結果と合わせて、中心金属の電子構造が配位・溶媒和構造に及ぼす影響について解明することができた。



(5) Fe^+ のアンモニア溶媒和: $\text{Fe}^+(\text{NH}_3)_n$ について調査した。理論計算によると、 $n = 3$ および 4 の配位構造は、それぞれ Y 字型および正 4 面体型であった。 $n = 3$ では 3 配位構造が支配的に観測され、 $n = 4, 5$ では 3 および 4 配位構造が共存していることが分かった。

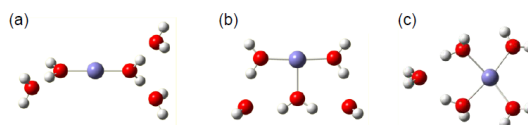
(6) Cu^+ とホルムアミドの錯体: $\text{Cu}^+(\text{HCONH}_2)_1$ について高精度の理論計算を行った。 Cu^+ が O 原子に単座配位した構造が最安定であること、2 座配位構造は約 70kJ/mol 高エネルギーであること、N 原子に単座配位した構造は安定ではないことが分かった。また、赤外分光による各異性体の区別が可能であることを確認した。

(7) 18-クラウン 6-エーテルによる金属イオンの包摂: Na^+ を包摂してもクラウンエーテル部分の 6 回対称性は保持されることがわかっている。構造最適化計算を行ったところ、遷移金属イオンを包摂すると、6 回対称性が崩れて 6ヶ所の金属-O 原子距離が一定でなくなり、 Cu^+ の場合は直線 2 配位構造 (a)、 Ni^+ の場合は平面 4 配位構造 (b) に変形した。各遷移金属原子に特有な配位構造の選択性は、水和やアンモニア溶媒和の場合のみならず、包摂錯体においても現れることが分かった。



(8) 溶媒和金属イオンの異性体分布に与える温度の影響: 従来の $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ についての赤外分光実験において、溶媒和イオンの温度によってスペクトルが劇的に変化することを見出していた。そこで、量子化学計算の結果を用いて溶媒和金属イオンの分子分配関数を求め、ギブス自由エネルギー (G) を計算することによりエントロピーの効果を検討し、有限の温度における種々の異性体の相対安定性を予測した。

$\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ において、 $n = 6-8$ に対する赤外分光実験の結果が 2 配位構造 (a) を示唆するのに対して、量子化学計算により最安定となるのは 3 あるいは 4 配位構造 (b, c) であった。 G を計算したところ、温度上昇に伴って 2 配位構造の相対安定性が増し、60-90K 以上で最安定となった。



低温条件下の $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ に対する赤外分光実験では 4 配位構造のみが観測されるのに対して、高温条件下では 3 配位構造が出現した。 G を計算したところ、低温では 4 配位構造が最安定であるが、温度上昇に伴って逆転が起こり、高温では 3 配位構造が最安定となった。

以上のように、赤外スペクトルの温度依存性を、エントロピーの効果を考慮した計算により再現することに成功した。しかし、特に $V^+(H_2O)_4$ に関しては、実験結果との一致は定性的なものに止まっている。そのため、量子化学計算の方法論や、分配関数の計算における種々の仮定の妥当性について再検討し、 G の計算方法を改善することが今後の課題である。

(9) 研究成果の位置づけと今後の展望：溶液中の金属イオンの構造化学に関する従来の研究においては、系全体にわたって分子論的に取り扱われているわけではなかった。本研究により、金属イオン—溶媒分子間相互作用のみならず、溶媒分子間の(特に水素結合)相互作用に関する精密な情報が得られ、溶媒和金属イオンについて、クラスター系全体にわたる分子論的描像を得ることができるようになった。今後は、第 3、第 4 溶媒和圈までさらに溶媒分子数を増やした系や、温度可変のイオントラップを用いて温度を制御した系に研究対象を広げることにより、従来の溶液化学にさらなる新展開をもたらすことが可能であろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- (1) Nobuhiro Koga, Kazuhiko Ohashi, Kazuki Furukawa, Toshitaka Imamura, Ken Judai, Nobuyuki Nishi, Hiroshi Sekiya
“Coordination and solvation of V^+ with ammonia molecules: infrared photodissociation spectroscopy of $V^+(NH_3)_n$ ($n = 4-8$)”
Chemical Physics Letters (査読有)
539-540, 1-6 (2012)
DOI: 10.1016/j.cplett.2012.04.053
- (2) Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi, Nobuhiro Koga, Toshitaka Imamura, Ken Judai, Nobuyuki Nishi, Hiroshi Sekiya
“Coordinatively unsaturated cobalt ion in $Co^+(H_2O)_n$ ($n = 4-6$) probed with infrared photodissociation spectroscopy”
Chemical Physics Letters (査読有)
508, 202-206 (2011)
DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.058
- (3) Toshitaka Imamura, Kazuhiko Ohashi, Jun Sasaki, Kazuya Inoue, Kazuki Furukawa, Ken Judai, Nobuyuki Nishi, Hiroshi Sekiya
“Infrared photodissociation spectroscopy of $Co^+(NH_3)_n$ and $Ni^+(NH_3)_n$: preference for tetrahedral or square-planar coordination”
Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP) (査読有) **12**, 11647-11656 (2010)
DOI: 10.1039/c003974h

- (4) Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi, Toshitaka Imamura, Jun Sasaki, Ken Judai, Nobuyuki Nishi, Hiroshi Sekiya
“Methanol solvation of the Ag^+ ion probed with infrared photodissociation spectroscopy of $Ag^+(CH_3OH)_n$ ($n = 1-5$)”
Chemical Physics Letters (査読有)
495, 8-13 (2010)
DOI: 10.1016/j.cplett.2010.06.043
- (5) 大橋 和彦
「溶媒和金属イオンの気相赤外分光」
分光研究 (査読有) **59**, 268-284 (2010)
http://www.bunkou.or.jp/prints/prints_5906.html

〔学会発表〕(計 28 件)

- (1) Kazuhiko Ohashi et al.
“Temperature Effects on Isomer Distributions of Gaseous V^+ Complexes Probed with Infrared Spectroscopy”
Gordon Research Conferences on Gaseous Ions: Structures, Energetics and Reactions
2013.2.24-3.1, Galveston, TX, USA
- (2) 大橋 和彦 その他
「気相バナジウムイオンの水とおよびアンモニア溶媒和」
第 6 回分子科学討論会
2012.9.18-21, 東京大学・本郷キャンパス
- (3) Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordination properties and spin states of hydrated Fe^+ probed with infrared photodissociation spectroscopy”
XVI International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC)
2012.7.8-13, Leuven, Belgium
- (4) Gun Yamamoto, Kazuhiko Ohashi et al.
“Infrared spectroscopy of $Fe^+(H_2O)_n$ in the gas phase: Coordination chemistry of the Fe^+ ion”
28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics
2012.6.6-8, 九州大学・春日キャンパス
- (5) Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordination structures and spin states of solvated Fe^+ probed with infrared spectroscopy”
Gordon Research Conferences on Molecular and Ionic Clusters 2012
2012.1.29-2.3, Ventura, CA, USA
- (6) Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordination Chemistry of V^+ Probed with IR Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations”
The Third Asian Spectroscopy Conference
2011.11.28-12.1, Xiamen, China
- (7) 大橋 和彦 その他
「アルゴン原子に溶媒和された遷移金属イ

- オンの配位化学」
第5回分子科学討論会
2011.9.20–23, 札幌コンベンションセンター
- (8) 古川 一輝, 大橋 和彦 その他
「Co⁺イオンの水和初期過程における配位不飽和」
第5回分子科学討論会
2011.9.20–23, 札幌コンベンションセンター
- (9) 古閑 信宏, 大橋 和彦 その他
「アンモニア溶媒和 V⁺ および Fe⁺ の赤外光解離分光」
第5回分子科学討論会
2011.9.20–23, 札幌コンベンションセンター
- (10) Kazuhiko Ohashi et al.
“IR photodissociation spectroscopy of solvated transition-metal ions: coordinatively unsaturated Co⁺ in Co⁺(H₂O)_n”
The 5th Symposium on Molecular Science for Supra Functional Systems
2011.7.11–13, ロイトン札幌
- (11) Kazuhiko Ohashi
“Infrared spectra and structures of hydrated metal ions”
Mini-symposium on hydration of gas phase ions, metals to peptides
2011.6.18, 神戸大学・六甲台キャンパス
- (12) Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordinatively unsaturated cobalt ion in Co⁺(H₂O)_n probed with infrared photodissociation spectroscopy”
XXIII International Symposium on Molecular Beams
2011.5.23–26, Bordeaux, France
- (13) 大橋 和彦
「気相赤外分光でみた金属イオンの溶媒和構造」
分子研研究会「分光学が係わるクラスター科学および機能性ナノ構造体科学の将来展望」
2011.1.7–8, 岡崎コンファレンスセンター
- (14) Kazuhiko Ohashi et al.
“Infrared spectroscopy of ammonia-solvated transition-metal ions”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)
2010.12.15–20, Honolulu, USA
- (15) Nobuhiro Koga, Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordination and solvation of the gas-phase vanadium ion: infrared spectroscopy of V⁺(NH₃)_n”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)
2010.12.15–20, Honolulu, USA
- (16) Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi et al.
“IR photodissociation spectra and hydration structures of Co⁺(H₂O)_n”
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)
2010.12.15–20, Honolulu, USA
- (17) 古川 一輝, 大橋 和彦 その他
「気相中における水和 Co⁺イオンの赤外スペクトルと配位構造」
日本化学会西日本大会 2010
2010.11.6–7, 熊本大学・黒髪南地区
- (18) 古閑 信宏, 大橋 和彦 その他
「気相 V⁺(NH₃)_n の赤外スペクトル: V⁺ の電子配置と配位数の関係」
日本化学会西日本大会 2010
2010.11.6–7, 熊本大学・黒髪南地区
- (19) Nobuhiro Koga, Kazuhiko Ohashi et al.
“Coordination and solvation of V⁺ in the gas phase: infrared spectroscopy of V⁺(NH₃)_n”
International Symposium: New Horizons of Cluster Chemistry
2010.10.9–10, 神戸大学・六甲台キャンパス
- (20) Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi et al.
“Hydration structures of the Co⁺ ion: IR photodissociation spectroscopy of Co⁺(H₂O)_n”
International Symposium: New Horizons of Cluster Chemistry
2010.10.9–10, 神戸大学・六甲台キャンパス
- (21) 古閑 信宏, 大橋 和彦 その他
「気相中における V⁺ の配位構造～V⁺(NH₃)_n の赤外光解離分光～」
第4回分子科学討論会
2010.9.14–17, 大阪大学・豊中キャンパス
- (22) 大橋 和彦 その他
「アンモニア分子に溶媒和された遷移金属イオンの配位化学II」
第4回分子科学討論会
2010.9.14–17, 大阪大学・豊中キャンパス
- (23) 古川 一輝, 大橋 和彦 その他
「水和 Co⁺イオンの赤外光解離スペクトルと配位・溶媒和構造」
第4回分子科学討論会
2010.9.14–17, 大阪大学・豊中キャンパス
- (24) Kazuhiko Ohashi et al.
“Expected and unexpected coordination chemistry of transition-metal ions”
2010 Molecular and Ionic Clusters Conference
2010.9.5–10, ホテルベルナティオ (新潟)
- (25) Kazuki Furukawa, Kazuhiko Ohashi et al.
“IR photodissociation spectra and coordination structures of hydrated cobalt ions”
2010 Molecular and Ionic Clusters Conference
2010.9.5–10, ホテルベルナティオ (新潟)
- (26) 古閑 信宏, 大橋 和彦 その他
「気相中における V⁺ の配位・溶媒和～V⁺(NH₃)_n の赤外光解離分光～」
第47回化学関連支部合同九州大会
2010.7.10, 北九州国際会議場

- (27) 古閑 信宏, 大橋 和彦 その他
「赤外分光による気相 $V^+(NH_3)_n$ の配位・溶媒和構造」
ナノ学会第 8 回大会
2010.5.13-15, 岡崎コンファレンスセンター
- (28) 古川 一輝, 大橋 和彦 その他
「 $Co^+(H_2O)_n$ の赤外光解離スペクトルと水和構造」
ナノ学会第 8 回大会
2010.5.13-15, 岡崎コンファレンスセンター

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

大橋 和彦 (OHASHI KAZUHIKO)
九州大学・大学院理学研究院・准教授
研究者番号：8 0 2 1 3 8 2 5