

3A05

2-フルオロピリジン-トリフルオロエタノール/水混合クラスターの 溶媒和構造及びコンフォメーションに関する研究

(福岡大院理) 山田 勇治, 登 優友, 坂口 拓真, 仁部 芳則

[序論] 2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)は、生体中に存在するタンパク質やそのモデルとして切り出されたペプチドのコンフォメーションを安定化、または変性を促進させる共溶媒として知られている。かつ、その安定化または変性が水溶液中の TFE 濃度に依存することなども知られている。そのため、自在にコンフォメーションを操作することが出来、水溶液中におけるタンパク質等のコンフォメーションと生体機能との相関を研究する際に非常に有益である。その一方で、TFE の濃度などがタンパク質のコンフォメーションに及ぼすメカニズムなども重要な研究対象となっている。本研究では、このタンパク質等と TFE 水溶液との相互作用を微視的溶媒和の観点から解明するために、超音速ジェット中に生成する TFE/水混合クラスターとモデル分子との水素結合クラスターについて、レーザー分光を用いて電子及び振動スペクトルを観測し、溶媒和構造とその水素結合強度について議論を行った。今回、モデル分子として、生体関連分子に多く含まれるピリジン骨格からなる 2-フルオロピリジン(2FP)を用いた。さらに溶媒和構造だけでなく、TFE のコンフォメーションについても調べた。TFE と同様の構造を持つエタノールには、CCOH の二面角(d)に関して 3 つのコンフォーマー、すなわち、それぞれ trans 体($d = \sim 180^\circ$)及び gauche 体($d = \pm \sim 60^\circ$)がほぼ等エネルギーで存在している。一方の TFE 単量体は gauche 体しか観測されておらず、OH...F の分子内水素結合に起因していると示唆する研究例もある[1]。そこで本研究では、2FP などとの強い水素結合を形成した場合の両コンフォーマーにおける安定性の変化にも注目した。

[実験] サンプルホルダー内の 2FP に、水(W)と TFE を通した He 混合気体を背圧 3 atm で真空チャンバー内に噴出した。超音速ジェット中に生成した溶媒和クラスターに対し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを観測した。観測された各クラスター由来のバンドに紫外光を固定し、蛍光検出赤外-紫外二重共鳴(FDIR)法により、クラスター選別した振動スペクトルを測定した。さらに、量子化学計算(B3LYP/6-311++G**)を用い、赤外スペクトルを予想した。スケールングファクターは、TFE 単量体の OH 伸縮振動バンド(3657 cm^{-1} [2])を最も再現する値として 0.9561 を用いた。計算から得られた分光学的データと観測された実験結果を比較することで、クラスター構造の決定を行った。

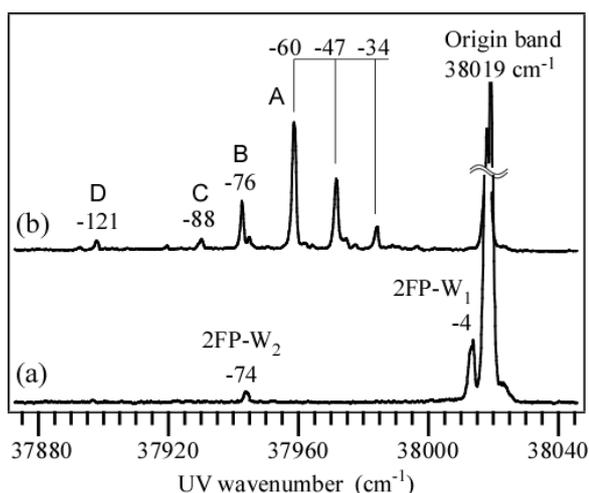


図 1 (a)2FP- W_n ($n = 0 \sim 2$), (b)-TFE/W 混合クラスターの LIF スペクトル

【結果と考察】 図 1 に 2FP- $W_{n=0-2}$ 及びその水和クラスターの LIF スペクトル(a) とさらに TFE を加えた場合の LIF スペクトル(b) を示す。 38019 cm^{-1} に現れる非常に大きな強度を持つバンドは 2FP 単量体の origin バンドであり、各バンドのシフトの値は図中の数値で表している。 図 1(a) で観測されたバンドは以前当研究室によって帰属された水和クラスターである[3]。 一方、図 1(b) には新たなバンドが多数現れており、TFE を含むクラスター由来のバンドと考えられる。 また、次に述べる FDIR スペクトルの結果から、 -60 、 -47 、 -34 cm^{-1} の 3 本の等間隔のバンドは同一種からの progression であることが分かった。 次に、図中の A~D のバンドについて FDIR スペクトルを測定した(図 2)。 さらに量子化学計算の振動スペクトルの再現(図 2 中の実測スペクトルの下)及び安定化エネルギーの結果から、各 A~D のバンドが図中の挿入図に示すようなクラスター構造であると帰属した。 これらの結果から、次の 2 つの点に分かった。 2 つ以上の溶媒分子を含むクラスターにおいて、2FP の窒素原子との強い水素結合を有する chain 構造をとり、特に TFE/W 混合クラスターにおいては、水が 2FP の窒素原子と水素結合を形成し、TFE は最外殻の溶媒分子として働く。 どのような水素結合様式においても gauche 体の方がより安定に存在する。 後者に関して、分子間水素結合の存在下にも関わらず、gauche 体が優先的に現れることから、OH...F 分子内水素結合がコンフォメーションの安定性を決定する因子ではなく、超共役に起因すると考察した。 当日の発表では、詳細な振動スペクトルの帰属とともに、超共役によるコンフォメーションの安定性について単純な分子軌道を用いて議論する。

【参考文献】

- [1] M. L. Senent, et al., *Chem. Phys.* **266**, 19 (2001).
 [2] V. F. Kalansinsky, and H. V. Anjaria, *J. Phys. Chem.* **84**, 1940 (1980).
 [3] Y. Nibu, et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 6047 (2006).

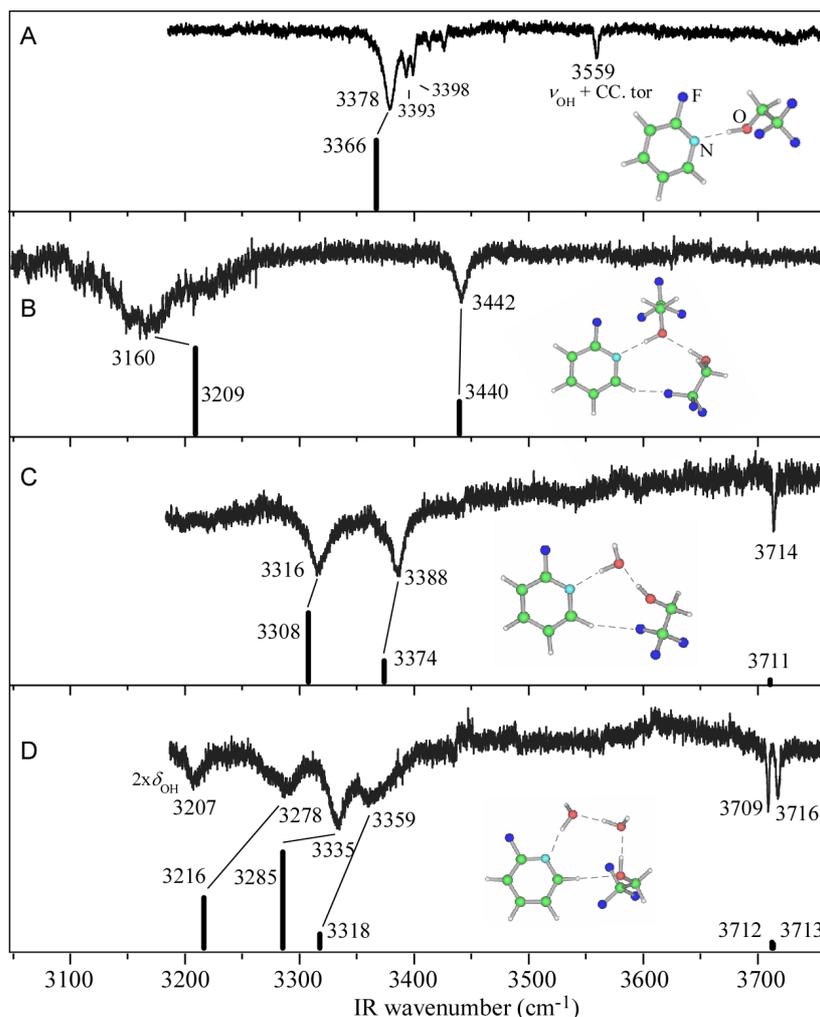


図 2 バンド A~D の FDIR スペクトルと量子化学計算(B3LYP/6-311++G**)から得られた振動スペクトル(挿入図: 計算から得られたクラスター構造)