

1P018

赤外分光によるジメチルピロール-ケトン類分子二成分クラスターの N-H...O=C 水素結合構造の研究

(兵庫県立院物質) ○亀山 裕太, 村上 直, 松本 剛昭, 本間 健二

Study of N-H...O=C hydrogen-bonded structures of dimethylpyrrole-ketone binary clusters by IR spectroscopy

(Univ. Hyogo) ○Yuuta Kameyama, Sunao Murakami, Yoshiteru Matsumoto, Kenji Honma

【序】NH...O=C 水素結合は、タンパク質二次構造の形成において中心的役割を果たしている。この水素結合の持つ柔軟性、或いは配向多様性は、タンパク質の機能発現を考察する上で基礎的情報となり得るため、その分子論的理解がとても重要である。私達は最近、N-H...O=C 水素結合を微視的レベルで解明するために、NH基を持つピロール(Py)とCO基を持つアセトン(Ac)による二成分クラスターの赤外分光を行い、この水素結合の配向構造がクラスターサイズに応じて多様に変化することを示した[1]。

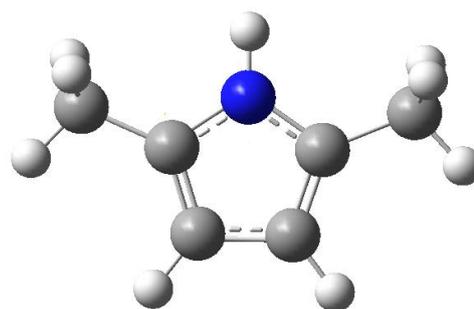


図 1. DMPy の分子構造

本研究では、N-H...O=C 水素結合が持つ柔軟性の更なる系統的理解を目指して、水素結合供与体として図 1 に示す 2,5-ジメチルピロール(DMPy)を適用して、Ac との二成分クラスターの構造解明を行う。メチル基の導入による効果は、DMPy と Ac との間の立体反発や分散相互作用の寄与、そしてメチル基の電子供与性による π 電子密度の増加などが考えられる。これらの効果が、Ac との水素結合やスタッキング相互作用にどのような影響を与えるかを、赤外分光と密度汎関数理論(DFT)により解明する。

【研究手法】DMPy-Ac 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。DMPy 及び Ac の蒸気をヘリウム(2atm)に希釈した混合ガスをパルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2枚の高反射率凹面鏡を真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。差周波混合による波長可変の赤外レーザーをキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出して赤外スペクトルを測定した。二成分クラスターの最適化構造、振動数、結合エネルギーは、M05-2X/6-311++G(d,p)により計算された。ここで振動数のスケールリング因子 0.9384 は DMPy 単量体の値が実測と計算で一致する値である。

【結果と考察】 図 2(b)~(e)に DMPy-Ac の混合ガスにより生成されたクラスターの赤外スペクトルを示す。(b)~(e)は Ac の蒸気圧を 4, 6, 8, 12Torr と増加させて測定したものである。比較のために DMPy 自己集合クラスターのスペクトルを図 2(a)に示す。この DMPy のスペクトルに観測された 4 本のバンドは先行研究のものを再現しており[2]、高波数側から単量体~4 量体と帰属した。図 2(b)~(e)のスペクトルには DMPy 自己集合クラスターとは振動数が異なる NH 振動が 3369, 3325 cm^{-1} に観測され、これらを DMPy-Ac 二成分クラスターのバンドと結論

した。混合ガス中の Ac の蒸気圧を増加させた時、 3369cm^{-1} のバンドでは強度変化がないのに対して、 3325cm^{-1} のバンドは蒸気圧に応じてバンド強度が増大している。従って 3369cm^{-1} を $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_1$ (以下、1-1)、 3325cm^{-1} を $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_2$ (以下、1-2) と帰属した。

1-1, 1-2 クラスターの NH 振動は DMPy 単量体 (3505cm^{-1}) からそれぞれ 136 、 180cm^{-1} だけ低波数シフトしている。ここで単量体の NH 振動数に対するシフト率(=NH シフト量)/(単量体 NH 振動数)を算出すると、1-1 で 3.9%、1-2 で 5.1% という値が得られた。同様のシフト率を Py-Ac の 1-1, 1-2 について計算すると、各々 4.1%、5.6% であり、 DMPy-Ac のものとほぼ同じであることがわかった。これは Py-Ac と同様の構造であることを示唆している。

図 3(a), (b) に DFT 計算で得られた 1-1 と 1-2 の最適化構造を示す。1-1 では水素結合型、1-2 では水素結合とスタッキングにより形成される環状型が最安定であることがわかった。これら最適化構造における NH 伸縮振動数を計算すると、それぞれ 3398 、 3354cm^{-1} の値が得られ、実測のものとは 30cm^{-1} 程の差が見られた。しかし、 DMPy 自己集合クラスターの計算結果[2]も合わせて考えると、定性的には実測の振動数をよく再現しているため、それぞれの構造であることを確認した。1-2 クラスターでの Py-Ac と DMPy-Ac の環状構造を比較すると、分子間距離や配向角度に大きな違いは見られなかった。これは Py へのメチル基導入の効果に対して、 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合やスタッキング相互作用の方が強いことを示唆している。

講演では精度レベルを上げた DFT 計算の結果、自然結合軌道(NBO)解析によるドナー=アクセプター相互作用、受容体をジメチルケトンに変えたクラスターの構造についても議論する予定である。

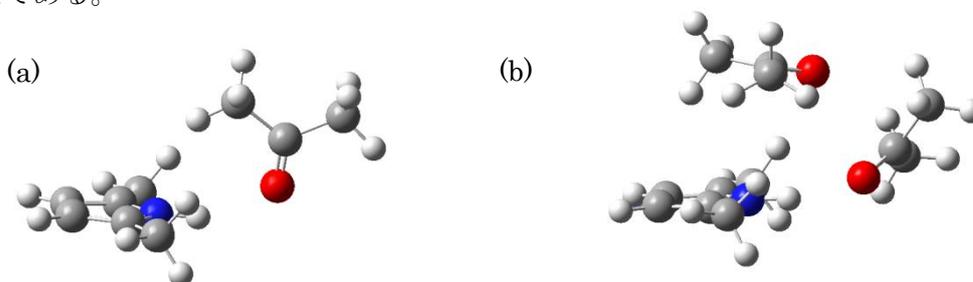


図 3. DFT 計算による $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_1$ と $\text{DMPy}_1\text{-Ac}_2$ の最適化構造

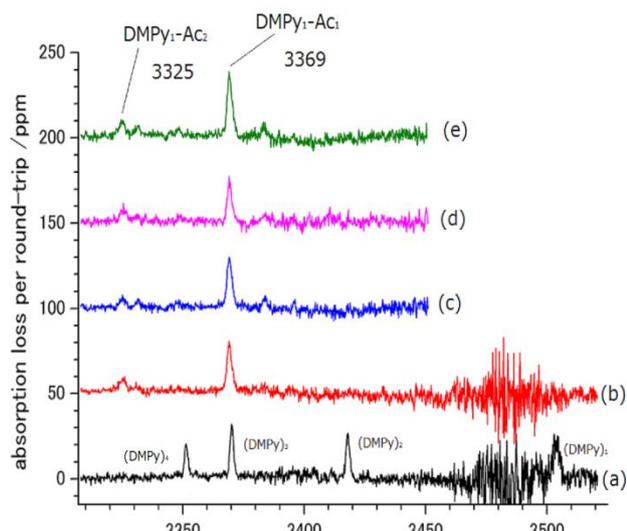


図 2. DMPy-Ac 二成分クラスターの赤外スペクトル

[1]Matsumoto, Iwamoto and Honma, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14 12938–12947

[2]Matsumoto and Honma, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 13962–13971