

ピロール-ジエチルケトン二成分クラスターの
N-H...O=C 水素結合における異性化効果

(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、石川達也、本間健二

Isomerization effect on the N-H...O=C hydrogen-bonded structures of
pyrrole-diethylketone binary clusters

(University of Hyogo) Yoshiteru MATSUMOTO, Tatsuya ISHIKAWA, and Kenji HONMA

【緒言】 N-H...O=C 水素結合は、タンパク質 2 次構造の形成を司る分子間相互作用である。この水素結合の特徴は、配向構造に多様性が生じることである。その理由は、受容体である C=O 基の非局在的電子分布にある。即ち、酸素原子から張り出した非共有電子対 (n 電子) だけでなく、二重結合の π 電子が n 電子と垂直方向に存在するため、N-H 基は C=O 基の様々な方向から水素結合できる。私達は最近、N-H...O=C 水素結合の多様な配向性を、無衝突の極低温下で生成される分子クラスターを用いることで見出した。ピロール-アセトン (Py-Ac) 二成分クラスターを対象とした赤外分光を行い、Py₁-Ac₂ と Py₂-Ac₁ クラスターが双方共に等しい結合エネルギーを有する環状構造であるにも関わらず、N-H...O=C 水素結合の配向角度が全く異なることを解明した[1]。

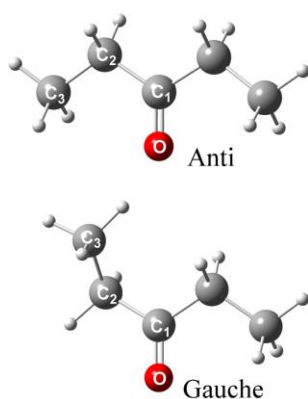


図 1. Dek の異性体

本研究ではこれを更に拡張して、N-H...O=C 水素結合の配向多様性と分子内の構造異性化とのカップリングの可能性を、ジエチルケトン (Dek) を受容体としたクラスターを通して考える。図 1 に示すように、Dek にはエチル基回転により O-C₁-C₂-C₃ の二面角が 0 度となる anti 型 (Dek(a)) と、~100 度の gauche 型 (Dek(g)) の 2 つの異性体が存在する。これらのエネルギー差は 5 kJ/mol 程度 (anti が安定) なので、クラスターの生成過程で anti-gauche 異性化が高効率に起こることが期待され、Py との水素結合もそれに応じて柔軟に配向変化するものと予想される。この構造変化を、赤外分光と密度汎関数理論 (DFT) により解明する。

【実験方法】 Py-Dek 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。赤外スペクトルは、キャビティリングダウン分光法により測定した。2 枚の高反射率凹面鏡で形成された光学キャビティに赤外レーザーを導入し、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た。二成分クラスターの最適化構造、振動数、及び電子エネルギーは M05-2X/6-311+G(d,p)により計算した。

【結果と考察】 図 2 に Py-Dek 二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。Py 単量体の NH 伸縮振動が 3531 cm⁻¹ に観測され、更にこれより低波数側には Py-Dek 二成分クラスターの NH 伸縮振動も観測された。バンド強度の Py 及び Dek 蒸気圧依存性の測定により、図 2 内に表記したようにクラスターサイズを決定した。ここでは、Py₁-Dek₁ クラスターの 3413 cm⁻¹、Py₁-Dek₂ クラスターの 3363 及び 3336 cm⁻¹ の、計 3 つのバンドに着目する。DFT 計算により Py₁-Dek₁ クラスターの構造最適化を行うと、anti 及び gauche 型の Dek と Py が N-H...O=C 水素結合を

形成した 2 種類の異性体が得られた。両構造の NH 伸縮振動数は $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ で 3408 cm^{-1} 、 $\text{Py}_1\text{-Dek(g)}_1$ で 3393 cm^{-1} と計算された。これらを実測の振動数 3413 cm^{-1} と比較すると、明らかに $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ のものが良く再現している。更に両構造の電子エネルギーを計算すると、 $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ の方が 6 kJ/mol だけ安定であることも分かった。以上より、超音速ジェット中に存在する $\text{Py}_1\text{-Dek}_1$ クラスタは、 Dek(a) と $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合している構造であると結論した。

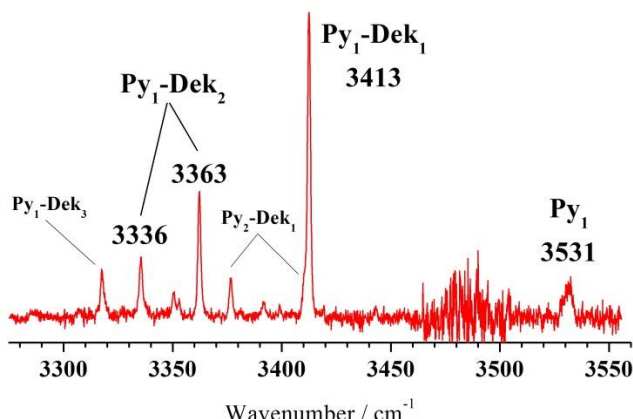


図 2. $\text{Py}_1\text{-Dek}$ 二成分クラスタの赤外スペクトル

$\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは NH 基を 1 つだけ持っている。それにも関わらず NH 伸縮振動が 3363 と 3336 cm^{-1} の 2 か所に観測されたことは、構造異性体の存在を示唆している。

DFT 計算を行うと、 Dek の *anti-gauche* 異性化に対応した 2 つの構造が確かに得られた。図 3(a) は、 Py と 2 つの *anti* 型 Dek による (1) $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 型の水素結合、(2) Py の芳香環と Dek によるスタッキング、(3) 2 つの Dek(a) 同士で双極子-双極子相互作用、の 3 つの相互作用で形成された環状構造である。一方、図 3(b) に示した構造は 3(a) と類似の環状構造ではあるが、 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合を形成している Dek が *gauche* 型であることが異なる点である。これら $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ と $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g-a})$ の NH 伸縮振動は各々 3362 、 3337 cm^{-1} で計算された。これらは実測値である 3363 と 3336 cm^{-1} を良く再現していることから、 $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは図 3(a)、(b) に示す構造異性体を持つと結論した。

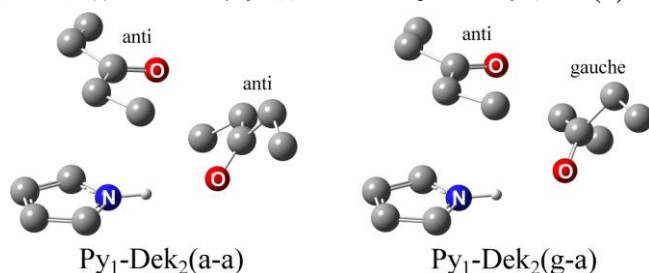


図 3. $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタの構造異性体 (単純化のため水素原子を除去)

DFT 計算により得られた 2 つの $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは、エネルギー的に 7 kJ/mol もの差がある。より高エネルギーである $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g-a})$ の生成メカニズムは、ジェット冷却過程における「 $\text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a}) + \text{Dek(a)} + \text{M}$ 」の三体衝突で誘起される異性化として解釈ができる。超音速ジェットの初期過程で冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a})$ クラスタと Dek(a) 単量体が接近すると、高い内部エネルギーを持つ過渡的な $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ クラスタが生成される。過渡的クラスタの生成と同時に起こる三体衝突により、一部は極低温に冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ クラスタとなる。他方、過渡的クラスタは 40 kJ/mol もの余剰エネルギー ($\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a}) \rightarrow \text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a}) + \text{Dek(a)}$) の解離エネルギーに相当) を持っているため、その一部は Dek が *anti* から *gauche* へと異性化させるための 7 kJ/mol として使われる。この異性化の直後に三体衝突が起きれば、冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g,a})$ クラスタも生成され得ると考えられる。

講演では、 $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタにおける Dek の異性化と水素結合配向変化、そして NH 伸縮振動の大きなシフトとの相関について、軌道間相互作用に基づく議論を行う予定である。

【参考文献】 [1] Matsumoto et al. Chem. Phys. Lett., 578, 43 (2013).