

2A07

ピロール-エチルメチルケトン二成分クラスターでの赤外吸収分光： 炭素鎖長が NH...O=C 水素結合に及ぼす影響

(兵庫県立院物質*, 静岡大院理**) ○亀山 裕太*, 松本 剛昭**, 本間 健二*

IR absorption spectroscopy of pyrrole-ethylmethylketone binary clusters: Effect of carbon chain length on NH...O=C hydrogen bond

(Univ.of Hyogo*, Shizuoka Univ**)

○Yuuta Kameyama*, 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を担う重要な分子間相互作用である。この水素結合が持つ柔軟性、あるいは配向の多様性は、タンパク質の機能発現を考察する上で重要な情報となり得るため、その分子論的な理解が極めて重要と思われる。本研究では NH...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 基を持つエチルメチルケトン(EMK)で形成された二成分クラスターを対象として、赤外吸収分光による NH 伸縮振動の観測と密度汎関数計算(DFT)による構造最適化及び振動解析により、水素結合構造を解明する。EMK の水素結合サイトは図 1 に示すように二つ存在し、Py の NH 基との相互作用は二方向からの配向が可能である。メチル基とエチル基は炭素鎖長が異なるため、これらと Py との相互作用において分子間力や立体反発の寄与が異なることが予想される。そこで本講演では、炭素鎖の配向の違いが水素結合構造に与える影響を議論する。

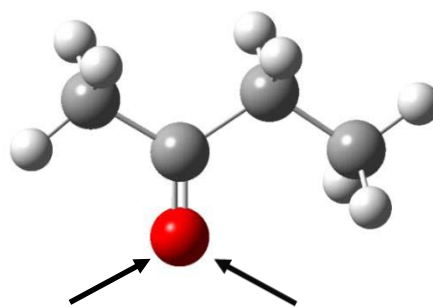


図 1 EMK の分子構造

【研究手法】Py-EMK 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py 及び EMK の蒸気をヘリウム(2atm)で希釈し、その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により光学キャビティを形成し、赤外レーザーをキャビティの一端から導入した後、逆端からの透過光減衰の時定数を関数フィッティングにより算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。振動数のスケール因子は Py 単量体の NH 振動数が実測と計算で一致する値である 0.9393 を採用した。

【結果と考察】図 2(b)~(f)に Py-EMK 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)~(f)は Py の蒸気圧を 2.2, 3.0, 4.2, 5.7, 7.7 Torr と増加させて測定したものである。比較のために Py の自己集合クラスターのスペクトルを図 2(a)に示す。図 2(a)に観測された 4 本のバンドは、先行研究より、高波数側から単量体~4 量体の NH 伸縮振動と帰属した[1]。図 2 (b)~(f)のスペクトルを見ると、Py 自己集合クラスターとは異なるバンドが多数観測されているのがわかる。これらは EMK 存在下で初めて観測されるので、Py-EMK 二成分クラスターの NH 振動である。その中で特に高強度を持つ 3382 と 3415 cm^{-1} のバンドは

Py だけでなく EMK の蒸気圧変化に対しても、その強度変化はほとんど観測されなかった。従って、3382 と 3415 cm^{-1} のバンドを $\text{Py}_1\text{-EMK}_1$ (以下 1-1) と帰属した。

図 3 に DFT 計算で得られた 1-1 クラスターの最適化構造を示す。1-1 クラスターは EMK と Py の水素結合の配向の違いにより異性体が存在し、Py の芳香環と相互作用している炭素鎖がメチル基のものを M-type、エチル基のものを E-type と呼ぶことにする。各構造における NH 振動数は、M-type で 3383 cm^{-1} 、E-type で 3408 cm^{-1} の値が得られた。実測値の 3382、3415 cm^{-1} を良く再現していることが明らかである。従って各々 M-、E-type の NH 振動であると結論した。

M-type の振動数 3382 cm^{-1} は E-type の 3415 cm^{-1} よりも 33 cm^{-1} 低波数シフトしており、M-type の水素結合が E-type と比較してより強いことを示唆している。ところが結合エネルギーを比較すると双方共に 24 kJ/mol と同じである。図 3 の構造を比較すると、M と E-type では NH と O=C の結合角度が大きく異なっていることがわかる。この角度の違いはエチル基のかさ高さによる反発から生じていると考えられる。立体反発の効果が小さい M-type では、酸素原子から張り出す非共有電子対が水素結合ドナーである NH 基に近づくため、E-type よりも水素結合が強くなっているものと考えられる。しかし炭素鎖と Py の π 電子雲との分散相互作用に注目すると、メチル基に比べて炭素鎖が長いエチル基の方がエネルギー的に有利になることが期待される。以上より、水素結合と分散相互作用が互いに相殺した結果、エチル基、メチル基配向で類似の結合エネルギーが得られたと結論した。

講演では更に大きなクラスター(1-2 や 2-1)についても議論する予定である。

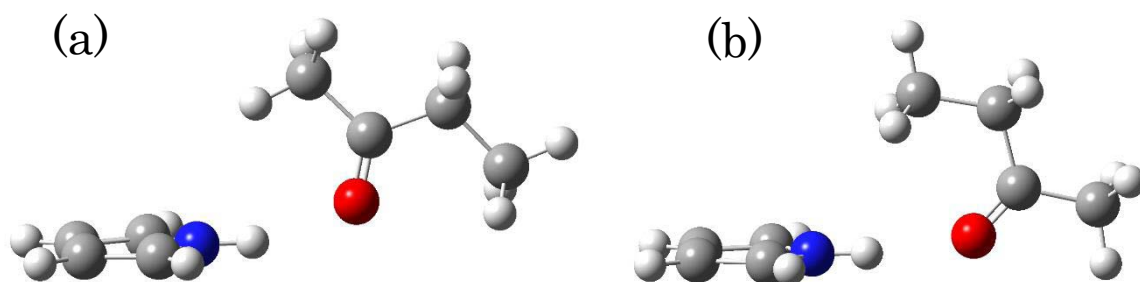


図 3 DFT 計算による 1-1 クラスターの最適化構造 (a)M-type (b)E-type

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

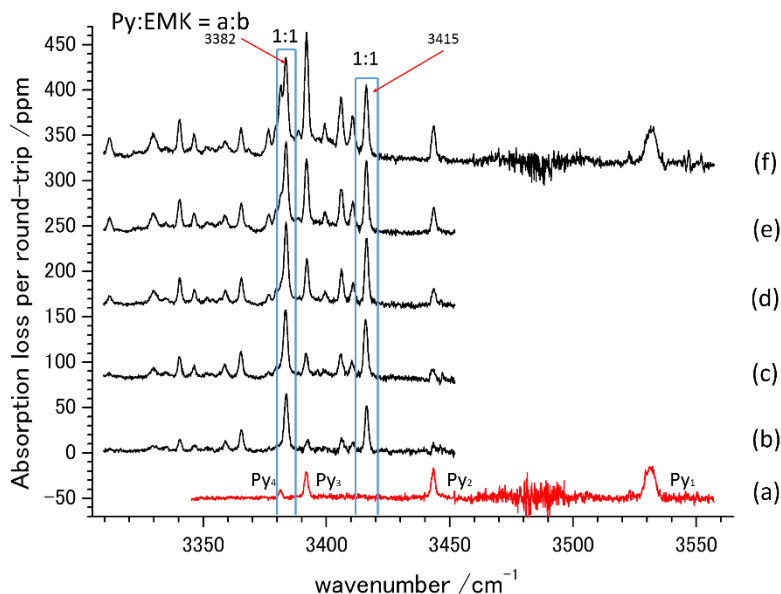


図 2 Py-EMK 二成分クラスターの赤外スペクトル