

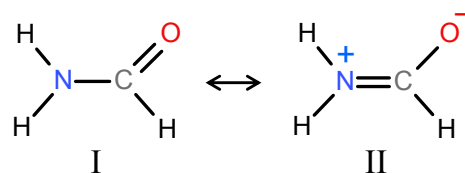
ホルムアミド溶液中における Ca^{2+} – 溶媒分子間相互作用

(九大院・理) ○大橋 和彦, 引石 宜孝, 関谷 博

Interactions between Ca^{2+} and formamide molecules in solutions

(Kyushu Univ.) ○K. Ohashi, N. Hikiishi, H. Sekiya

【はじめに】 生体系に存在する金属イオンの結合部位は、アミノ酸、ペプチドなどの低分子から、タンパク質、核酸といった高分子まで多種多様である。生理的条件下において、遷移金属イオンは主としてアミノ酸、ペプチド、タンパク質と強く結合することが知られている。ホルムアミド(FA)はペプチド結合を含む最小の分子である。単一のルイス構造(I)により FA を表すことはできず、平面分子であることを説明するためには、ルイス構造(II)との共鳴による記述が必要となる。共鳴における両構造の寄与は、周囲の環境によって変化するが、振動分光を用いてどちらに偏るかを調べることができる。Alves らは、種々の金属イオンと FA との相互作用に関して、振動分光による研究を報告している。我々のグループも類似の系に着目し、量子化学計算にもとづいて分光学的結果を解釈することを重視した研究に着手している。Alves らは、 Ca^{2+} との相互作用により FA 分子の CN および CO 伸縮振動がともに高波数シフトすることを報告した [1]。この挙動は他の金属イオンの場合と異なるものであり、4 分子の FA が O および N 原子で Ca^{2+} に 2 座配位するためであると解釈されている [1]。本研究では、この解釈の妥当性について検討した。



【実験・計算】 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ の FA 溶液 (1.0–4.0 M) の ATR-IR スペクトル (JASCO FT/IR-4100) を測定した。 Ca^{2+} と FA の間の相互作用様式とスペクトルシフトとの関係を調査するために、 Ca^{2+} と 4~8 分子の FA からなるクラスターに対して密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。溶媒効果はPCM (polarizable continuum model) 法により考慮した。

【結果と考察】 純粋 FA および $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ の FA 溶液 (1.0–4.0 M) の ATR-IR スペクトルを図 1 に示す。純粋 FA のスペクトル (図 1a) において 1307 cm^{-1} に極大を示すバンドは、FA 分子の CN 伸縮振動 (ν_{CN}) に起因する。このバンドは、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ の濃度増加にともなって徐々に高波数にシフトし、4.0 M 溶液のスペクトル (図 1e) では、 1321 cm^{-1} に位置する。一方、図 1a で 1674 cm^{-1} に極大を示すバンドは、CO 伸縮振動 (ν_{CO}) に起因する。こちらのバンドも、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ の濃度増加にともなって高波数にシフトし、図 1e では、 1681 cm^{-1} に位置する。今回観測した ν_{CN} および ν_{CO} のシフトの方向は、

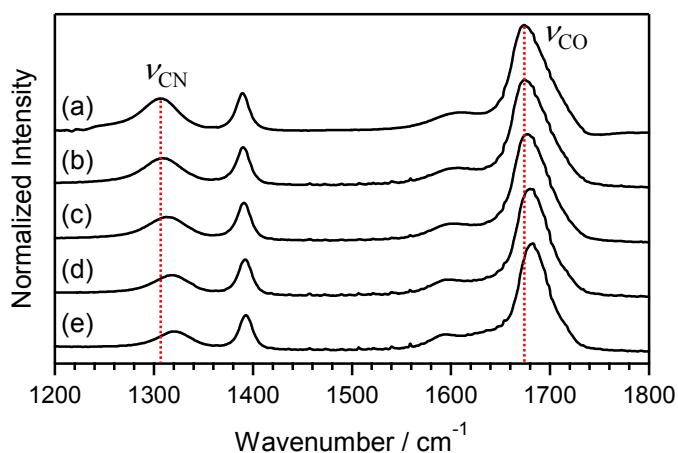


図1. FAおよび $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ のFA溶液のATR-IRスペクトル。(a) 純粋FA, (b) 1.0 M, (c) 2.0 M, (d) 3.0 M, (e) 4.0 M 溶液

Alves らによるラマン分光の結果 [1] と一致している。

金属イオンと FA が結合する際、FA の O および N 原子が結合サイトとなりうる。原子上の電荷に着目すると、金属イオンが O 原子と結合するためには、共鳴構造 II の方が適している。そのため、金属イオンとの相互作用により、共鳴は FA 単独のときよりも構造 II 側に偏るはずである。一方、金属イオンが N 原子と結合するためには、共鳴構造 I の方が適している。ところで、結合次数をみると、CN 結合は構造 II の方が強く、CO 結合は逆に構造 I の方が強い。したがって、金属イオンが O 原子に結合した場合、FA の ν_{CN} は高波数に、 ν_{CO} は低波数にシフトすると予想できる。我々は $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ の FA 溶液において、予想される方向へのシフトを観測し、 Co^{2+} は FA の O 原子に結合すると解釈している [2]。しかしながら、今回の Ca^{2+} の結果に関しては、上述のような単純な議論が適用できない。Alves らは、特に根拠を示すことなく、FA は O および N 原子で Ca^{2+} に 2 座配位するためであると主張している [1]。

まず、Alves らの主張の妥当性を確かめるために、 $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_4$ の種々の異性体について計算を行った。O 原子で単座配位した構造 (図 2a) が最安定であるが、この場合 ν_{CO} 、 ν_{CN} ともにほとんどシフトしない。一方、2 座配位構造は安定ではなく、構造最適化を行うと単座配位構造に変形した。そこで、まだ 2 座配位とみなせる段階の構造 (図 2b) について振動数計算を行ったところ、 ν_{CO} は高波数シフト、 ν_{CN} は低波数シフトを示し、実験結果と合わないことが分かった。次は $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_6$ である。O 原子で単座配位した構造 (図 2c) が最安定であるが、この場合 ν_{CO} はほとんどシフトせず、実験結果と合わない。また、N 原子で単座配位した構造から最適化を行うと、環状の $(\text{FA})_3$ ユニット 2 つが Ca^{2+} を挟んだサンドイッチ構造 (図 2d) に変形した。この構造については、 ν_{CO} の一部が高波数シフトを示すものの、 ν_{CN} が低波数シフトを示し、やはり実験結果と合わない。最後は $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_8$ である。この場合も、O 原子で単座配位した構造 (図 2e, f) が最安定となる。この構造は、O 原子での配位にもかかわらず、 ν_{CN} に加えて ν_{CO} も高波数シフトを示すことが判明した。

以上のように、Alves らが主張する 2 座配位構造の $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_4$ では振動分光の結果を説明することが出来ず、FA 溶液中の Ca^{2+} に対するモデルとしては、O 原子で単座配位した $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_8$ が適当であると結論した。

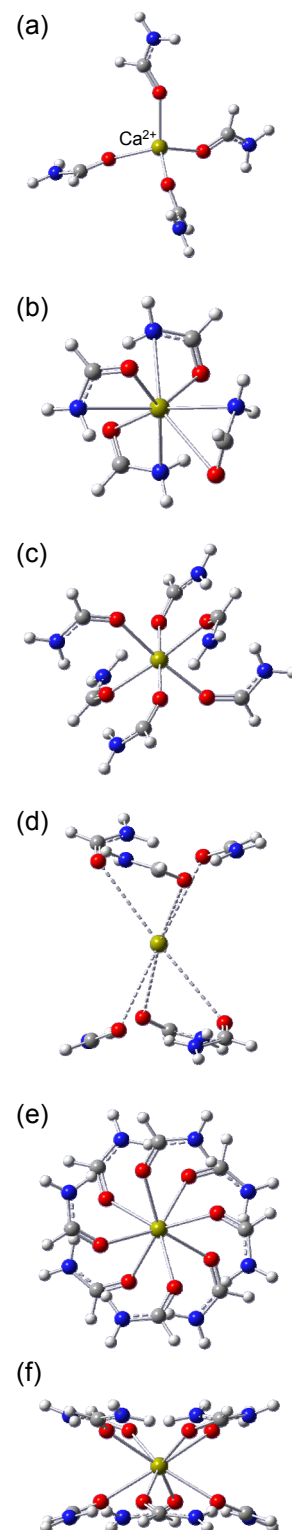


図 2. (a) O 原子で単座配位した $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_4$, (b) O, N 原子で 2 座配位した $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_4$ (安定構造ではない), (c) O 原子で単座配位した $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_6$, (d) 環状 $(\text{FA})_3$ - Ca^{2+} -環状 $(\text{FA})_3$ 型構造の $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_6$, (e, f) O 原子で単座配位した $\text{Ca}^{2+}(\text{FA})_8$ の上面図および側面図。

【参考文献】

- [1] E. F. da Silva, W. A. Alves, *Vib. Spectrosc.* **62**, 264 (2012).
- [2] 引石, 大橋, 関谷, 本討論会 1P070.