

アミド分子 3 量体の異性体構造形成における分散力効果

(東北大院・理) ○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Dispersion effects on formation of isomeric structures in amide molecular trimers

(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】2級アミド (N-モノアルキルアミド: RCONHR') の分子クラスターはポリペプチドの高次構造形成とそれに付随する機能発現の最も単純なモデル系と見做すことができる。我々は以前, アミドクラスターへの低速電子付着による負イオン生成実験において 3 量体負イオンの検出効率がアルキル側鎖の伸長と共に増大することを見出した[1]。光電子分光により, この負イオンは鎖状のアミドクラスターの正極端 (自由 NH 基) 周辺に余剰電子が分布する双極子束縛型であると帰属された[2]。アルキル側鎖長による負イオン検出効率の変化は, 前駆体である中性状態において電子を付加できる鎖状構造と付加しにくい環状構造のいずれの異性体構造をとり易いかに依存していると考えられる。一方, 近年, 量子化学計算による分子クラスター構造の予測のために, 経験的分散力効果を取り入れた密度汎関数法が広く適用され始めている。しかしながら, 必ずしもその妥当性は明らかではなく, 多くの分子集合系における検証が望まれる。本研究では, 中性アミド分子 3 量体系について分散力効果が露わに組み込まれている ω B97X-D 法とそうではない LC-BLYP 法の 2 つの理論レベルでの量子化学計算を行い, 分散力が異性体構造とその熱統計的優位性にどのような影響を与えるかを吟味した。

【方法】NMF (R = H, R' = CH₃), NMA (R, R' = CH₃), NMP (R = C₂H₅, R' = CH₃) の 3 種の 2 級アミドの 3 量体について構造最適化および振動数計算を行った。共通の基底関数として 6-311++G(d,p)を用い, ZPE および BSSE 補正された異性体間の相対エネルギーを求めた。また, 調和振動子・剛体回転子近似の下で振動・回転分配関数を計算し, それらの値から熱平衡条件における鎖状と環状の 2 種類の異性体の存在比率を見積もった。

【結果と考察】すべての系において多数の異性体構造が見出された (最も多いもので, NMP3 量体の LC-BLYP レベルでの計算において環状異性体 12 種と鎖状異性体 64 種。鏡像異性を考慮すると倍の数となる。) が, 紙面の制限のため詳細は講演の機会に譲るとして, クラスター構造およびそれらの相対エネルギーについて判明した一般的傾向を記す。第一に, 2 つの理論レベルのいずれにおいても, アルキル側鎖の長さに依らず環状異性体のうち

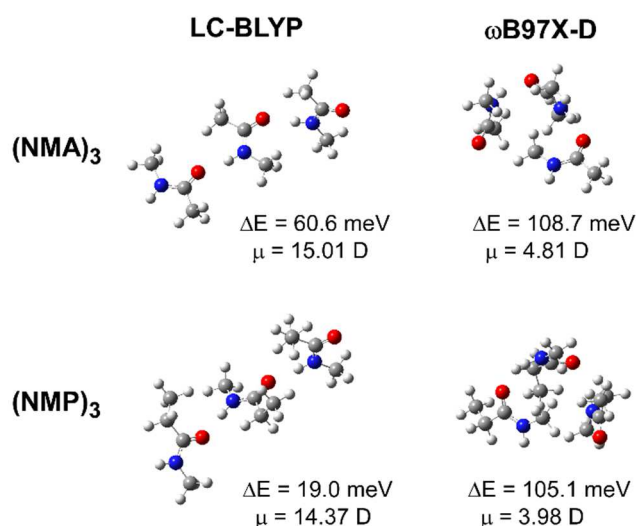


図 1. NMA および NMP 3 量体における最低エネルギー鎖状異性体の構造。最安定の環状異性体との相対エネルギー値 (ΔE) と双極子モーメント値 (μ) を付記した。

の1種が最低エネルギーとなった。NMFとNMA系の場合、最安定の環状構造において静電的に有利な最小の双極子モーメント値を示したが、NMP系の環状異性体の場合には双極子モーメント値と相対エネルギーの間に単純な相関は確認されなかった。これは、NMPの持つエチル基の配向によって、内部回転の歪みのエネルギーと、エチル基同士の反発・引力の複合の効果が大きく変化するためだと考えられる。第二点として、アルキル基の伸長に伴う鎖状構造の相対エネルギーは理論レベルによって大きく異なることがわかった。議論を簡略にするために、図1のようにNMA系とNMP系の間で比較する。LC-BLYP法では、最安定の鎖状異性体の相対エネルギー値はNMA: 60.6 meV, NMP: 19.0 meVであり、アルキル基伸長と共に減少する。一方、 ω B97X-D法では同順で108.7 meV, 105.1 meVと求められており、アルキル基の長さによる変化が小さく、環状異性体とは大きなエネルギー差のままである。分散力は全原子間における引力作用となり、クラスターを構成するすべての分子間距離をできるだけ短くするように働く。そのために、エチル基による立体反発の効果が顕示されずに3つのアミド基同士が互いに近接する環状構造の優位性が強調されたのだと考えられる。同様の効果は、安定な鎖状異性体が折れ畳まれた形状を取り、小さな双極子モーメント値を示していることにも反映されている。

図2に計算によって得られた熱平衡条件下における鎖状異性体の存在比率(P_{OC})の温度変化を示す。

LC-BLYP法(a)の場合は、アルキル基の伸長とともに環状から鎖状異性体への転移温度が低下するという、負イオン生成実験の結果から期待される傾向が現れた。しかし、これらの転移温度は、電子付着過程の余剰エネルギーに相応する振動励起が起こるのであるうイオン化ジェット中の中性クラスターに対する算定としては低すぎると考えられる。一方、 ω B97X-D法(b)の場合は、転移温度の範囲自体は常温をやや下回る程度の納得できる振る舞いを見せたが、アルキル側鎖の違いによる顕著な変化は現れなかった。この結果は、 P_{OC} の算出において採用した仮定と近似の不適切性を反映していると推測されるが、 ω B97X-D法における分散力の寄与の見積もりが大きすぎるために、環状異性体の統計的優位性が高温において過大評価されている可能性もある。

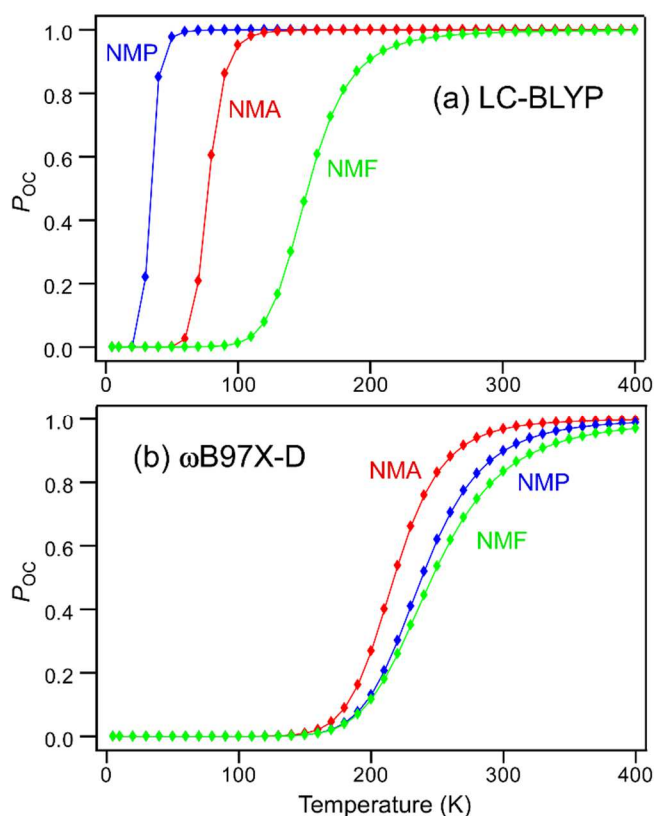


図2. 熱平衡条件下におけるアミド分子3量体の鎖状異性体の存在比率。(a) LC-BLYP法, (b) ω B97X-D法。

[1] T. Maeyama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)

[2] 島森ら, 第7回分子科学討論会2013(京都), 2p013.