

1P038 2-ピリドンの水素結合クラスターの赤外 - 紫外二重共鳴分光研究
 ～互変異性化反応制御に向けて～
 (東北大院理) ○酒井大地、松田欣之、三上直彦

【序】2-ピリドン(2PY)の水素結合クラスターは、分子内にペプチド基を持つことから、ポリペプチドの水和構造およびケト-エノール互変異性化のモデルとして研究されてきた。本研究では、赤外レーザーでNH振動を励起し、Fig.1に示されるような

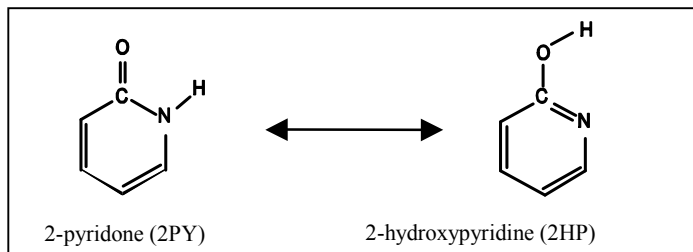


Fig.1 2PY-2HP系の構造

2PY \leftrightarrow 2HP(2-ヒドロキシピリジン)間の互変異性化反応を制御することを目的としている。2PYの互変異性化の障壁は、理論計算によると電子基底(S_0)状態に比べて、電子励起(S_1)状態で減少することが報告されている⁽¹⁾。また2-ピリドンが水素結合した溶媒和クラスターでは、溶媒を介したプロトン移動が可能となり、互変異性化の障壁が減少することが予測される⁽²⁾。

本研究では、2PY-NH₃、及び2PY-(NH₃)₂クラスターの S_0 状態および S_1 状態について赤外スペクトルの測定を行い、その結果からクラスター構造を決定し、NH₃の数の増大に伴う S_0 、 S_1 状態での分子間水素結合の強さについて考察する。また、2PYのNH₃、H₂O混合クラスターやその他の溶媒分子との水素結合クラスターについて、それらの構造決定と互変異性化の可能性について考察する。

【実験】赤外スペクトルは、 S_0 状態ではIR-UV二重共鳴分光法、 S_1 状態ではUV-IR二重共鳴分光法で測定した。これらの分光法は、波長可変IRレーザーにより超音速ジェット中の分子およびクラスターを振動励起し、電子基底状態または、電子励起状態の分子数の減少をUVレーザーによるLIF法でモニターする分光法である。

【結果と考察】Fig.2に2PYモノマーと2PY-NH₃クラスターの S_0 および S_1 状態の赤外スペクトルを示す。2PY-NH₃クラスターでは、 S_0 、 S_1 状態ともに水素結合したブロードな2PY側のNH振動、2本のNH₃側のNH振動が、それぞれのモノマーの振動より低波数シフトして観測される。このことで2PY-NH₃クラスターが両状態でFig.3に示したような2つの水素結合を形成する環型構造をとることがわかった。2PY-NH₃クラスターの2PY側のNH振動は、 S_0 、 S_1 状態ともに350 cm⁻¹程度、2PYモノマーのNH振動より低波数シフトする。これは、 S_0 、 S_1 状態でN-H

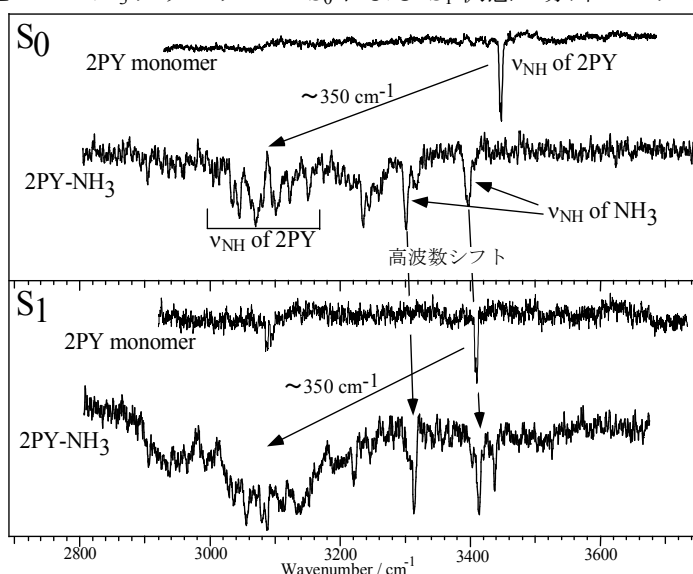


Fig.2 2PY monomerと2PY-NH₃の S_0 、 S_1 状態における赤外スペクトル

…N 間の水素結合の強さが同程度であることを示唆している。一方、 S_1 状態の $2PY-NH_3$ クラスターの NH_3 側の NH 振動が、 S_0 状態に比べて高波数シフトすることから、 $C=O\cdots H$ 間の水素結合は、 S_0 状態よりも S_1 状態のほうが弱くなるということがわかった。このことより、溶媒和による互変異性化反応のポテンシャル障壁の減少度は、 S_1 状態よりも S_0 状態のほうが大きいと考えられる。発表では $2PY-(NH_3)_2$ クラスターの赤外スペクトルについても同様に議論する。

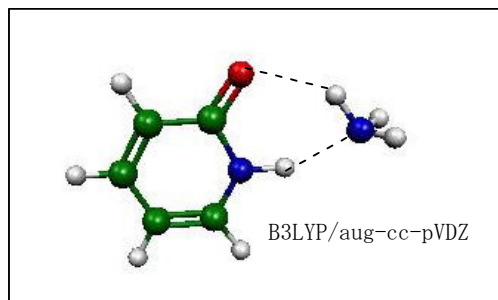


Fig. 3 2PY - NH_3 クラスターの最適化構造

$2PY$ のさらに多くの溶媒分子と溶媒和した水素結合クラスターについては、水素結合の相補性により、互変異性化の障壁がさらに低くなることが予想される。Fig.4 に、 30456cm^{-1} に現れる $2PY$ の NH_3 、 H_2O 混合クラスターの電子遷移について測定した赤外スペクトルを示す。 30456cm^{-1} の電子遷移は、 NH_3 と H_2O を同時に導入することによって観測される。赤外スペクトルには、水の free OH 振動とアンモニアの NH 振動領域に多数のバンドが観測される。よって、この赤外スペクトルは、 $2PY$ の NH_3 と H_2O を含んだ水素結合クラスターのものであることがわかる。 $2PY$ の NH 振動は、 $\sim 2800\text{cm}^{-1}$ に、 $2PY-(NH_3)_2$ や $2PY-(H_2O)_2$ と比べて、大きく低波数シフトして観測される。このことは、 $2PY$ の 3 つ以上の溶媒分子とのクラスターであることを示している。B3LYP/aug-cc-pVDZ レベルの理論計算に基づく振動シミュレーションの結果、Fig4 に示される $2PY-(NH_3)_2-H_2O$ のダブルリング構造のみが、実測の赤外スペクトルを再現することがわかった。この構造は、 $2PY$ の NH と水素結合した NH_3 を基点として、残りの NH_3 と H_2O が、それぞれ、 $2PY$ の $C=O$ とリングを形成する構造である。

現在、 $2PY$ の互変異性化の障壁が低いと思われる他の溶媒和クラスターの赤外スペクトルの観測を行うとともに、レーザーによる互変異性化の誘起を試みている。それらの結果も、 $2PY-(NH_3)_m-(H_2O)_n$ クラスターの結果と併せて発表する予定である。

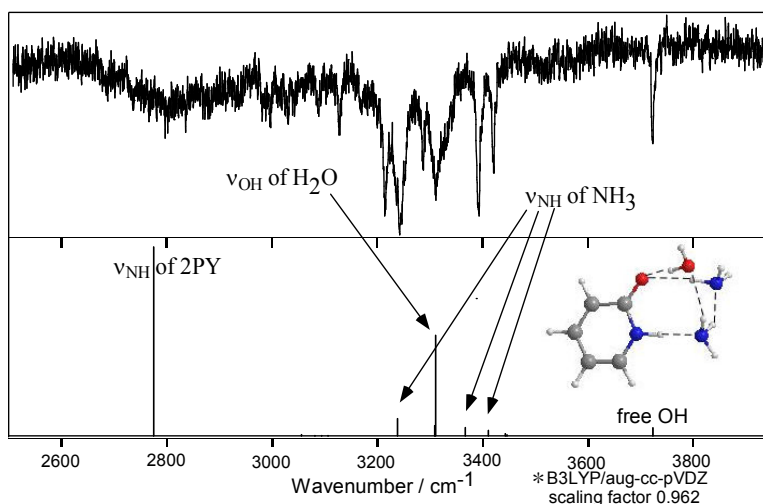


Fig. 4 $2PY-(NH_3)_2-H_2O$ の赤外スペクトル(上)と理論計算による振動数シミュレーション(下)

- (1) A.L.Sobolewski and Ludwik Adamowicz Chem. Phys. 213, 193 (1996).
- (2) [a] N.Tsuchida and S.Yamabe J.Phys. Chem. A, 109, 1974 (2005)
- [b] M.Esboui, M.Nsangou, and Z.Ben Lakhdar Chem. Phys. 331, 227 (2005)