

## 気相赤外分光と NBO 解析を用いた

7-Azaindole(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub>における水素結合の協同効果の解明

(九大院理) ○影浦 裕, 迫田憲治, 関谷 博

**【序】**水素結合は、生体中において最も重要な分子間相互作用の一つである。水素結合は分子内・分子間の構造を支配するのに十分な“硬さ”を持ちながら、温度やpHなどの環境変化に応じて柔軟に構造を変化させる“柔らかさ”も併せ持つ。このような水素結合の特異な性質は、生体分子の安定構造の構築や機能発現などに多大な影響を及ぼすことが知られている。また、生体中において、水素結合が鎖状、若しくは環状ネットワーク構造を形成するとき、それぞれの水素結合が互いに他の水素結合を協同的に強化するという興味深い現象が見出されている。これまで水素結合の協同効果については、主に理論計算による研究が行われてきた。しかしながら、明確な実験結果に基づいて水素結合の協同効果とメカニズムを分子レベルで解明した報告例は少ない。そこで、我々が、これまで孤立気相中における励起状態多重プロトン/水素移動について研究してきた7-Azaindole(7AI)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub>に注目し、これらのクラスターの赤外スペクトルを観測し、Natural Bond Orbital (NBO)解析を行うことによって、水素結合の協同効果について調査を行った。

**【研究手法】**超音速ジェット冷却された7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub>について、各クラスターのS<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>の0-0遷移をプローブしたIR-UV ion dipスペクトルを観測した。また、量子化学計算(MP2/6-31++G\*\*/6-31G\*)を用いて、クラスターの構造最適化と結合エネルギー、赤外スペクトルの計算を行った。さらに、各クラスターおよび(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>の最安定構造について、NBO解析(B3LYP/6-31++G\*\*/6-31G\*)を行った。

**【結果と考察】**図1(a),(c),(e)に、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub>のIR-UV ion dipスペクトルを示す。また、量子化学計算によって得られた各クラスターの最安定構造と理論スペクトルを、それぞれ図1(b),(d),(f)に示す。図1に示す環状水素結合構造の他に、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>では3種類、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>では9種類の安定構造が得られたが、環状水素結合構造の理論スペクトルが各クラスターの実測のスペクトルを最もよく再現した。従って、観測された7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub>は、それぞれ図1に示す環状水素結合構造を有すると結論した。また、量子化学計算による基準振動モード解析の結果、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub>のスペクトルに観測されているバンド(図1(a))を低波数側から、NH基とOH基の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に帰属した。さらに、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>のスペクトルに観測されているバンド(図1(c))を低波数側から、NH基とOH<sub>(1)</sub>基の対称伸縮振動、逆対称伸縮振動およびOH<sub>(2)</sub>伸縮振動に帰属した。また、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>のスペクトルに観測されているバンド(図1(e))を低波数側から、OH<sub>(1)</sub>伸縮振動、NH伸縮振動、OH<sub>(2)</sub>基とOH<sub>(3)</sub>基の対称伸縮振動および逆対称伸縮振動に帰属した。

図1には、過去の研究で得られた(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>のプロトン供与基のOH伸縮振動波数(3574cm<sup>-1</sup>)を破線で示している。7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>では、(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>のプロトン供与基のOH伸縮振動に対応するOH<sub>(2)</sub>伸縮振動が3288cm<sup>-1</sup>に観測されており、(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>と比較して286cm<sup>-1</sup>レッドシフトしている。この結果は、7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>中におけるメタノール間の水素結合(OH<sub>(2)</sub>⋯O<sub>(1)</sub>)が、隣接する2つの水素結合(NH⋯O<sub>(2)</sub>)及

び $N\cdots OH_{(1)}$ の形成によって協同的に強化されていることを示している. すなわち,  $7Al(CH_3OH)_2$ の水素結合ネットワークにおいて, 水素結合の協同効果が顕著に現れることが明らかとなった. また,  $7Al(CH_3OH)_3$ においても,  $(CH_3OH)_2$ と比べて,  $OH_{(2)}$ と $OH_{(3)}$ の伸縮振動( $3230, 3288\text{cm}^{-1}$ )がレッドシフトして観測されており,  $7Al(CH_3OH)_2$ と同様に水素結合が協同的に強化されていることが示唆された.

$7Al(CH_3OH)_2$ における水素結合の協同効果を分子レベルで明らかにするために, NBO解析を行った. NBOモデルでは, 水素結合相互作用をプロトン受容基の非共有電子対軌道から, プロトン供与基の反結合性軌道への電子の非局在化による安定化として捉えている. また, 非局在化エネルギー ( $E_{ij}^{(2)}$ )の大きさは, 非共有電子対軌道と反結合性軌道の重なり積分の大きさ ( $S_{ij}^*$ ), 軌道間のエネルギー差 ( $\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}$ ) および, 非共有電子対軌道の電子の占有数 ( $n_i^{(0)}$ ) によって決定される. NBO解析の結果 (表 1) から,  $(CH_3OH)_2$ の $OH\cdots O$ 水素結合の $E_{ij}^{(2)}$ に比べ,  $7Al(CH_3OH)_2$ の $OH_{(2)}\cdots O_{(1)}$ 水素結合の $E_{ij}^{(2)}$ の方が約 2 倍大きいことが分かる. さらに,  $(CH_3OH)_2$ の $OH\cdots O$ 間の軌道重なりと比べて,  $7Al(CH_3OH)_2$ の $OH_{(2)}\cdots O_{(1)}$ 間の軌道重なりの方が大きいことが,  $E_{ij}^{(2)}$ を増加させた要因であることが示された.

軌道間の重なりが増加した原因を検証するため, NBO解析によって得られたatomic chargeを比較したところ,  $(CH_3OH)_2$ のプロトン受容基のO原子に比べ,  $7Al(CH_3OH)_2$ の $OH_{(1)}$ 基の $O_{(1)}$ 原子の負電荷が増加していることが分かった. よって,  $OH_{(1)}$ 基の $O_{(1)}$ 原子の有効核電荷が減少することから,  $7Al(CH_3OH)_2$ の非共有電子対の軌道は,  $(CH_3OH)_2$ に比べて遠くまで大きな振幅を持つようになり, 重なり積分が増加すると考えられる. また, NBO解析によって得られたOH基の分極を比較すると,  $(CH_3OH)_2$ のプロトン供与基のOH基に比べて,  $7Al(CH_3OH)_2$ の $OH_{(2)}$ 基の方が大きく分極している. これは,  $(CH_3OH)_2$ のプロトン供与基側のOH基に比べて,  $7Al(CH_3OH)_2$ の $OH_{(2)}$ 基の反結合性軌道の方が, プロトン受容基側に向かって大きく張り出していることを意味しており, これが重なり積分を増加させる原因と考えられる. 従って, NBO解析の結果, 水素結合が隣接して形成されると, プロトン受容基の非共有電子対軌道とプロトン供与基の反結合性軌道との重なりが増加によって, 水素結合が協同的に強化されることが明らかになった.

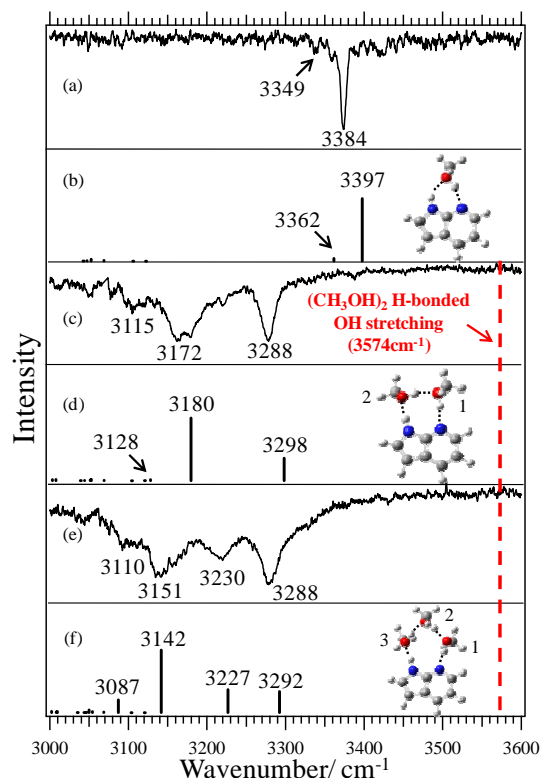


図1:  $7Al(CH_3OH)_{1-3}$ のIR-UV ion dip スペクトル及び量子化学計算によって得られた安定構造と理論スペクトル

表 1:  $(CH_3OH)_2$ と  $7Al(CH_3OH)_2$ のメタノール間水素結合の非局在化エネルギー ( $k$ は定数)

	$E_{ij}^{(2)}$ (kcalmol $^{-1}$ )	$-k S_{ij}^*$	$\epsilon_{j^*}^{(0)} - \epsilon_i^{(0)}$	$n_i^{(0)}$
$(CH_3OH)_2$	12.07	0.095	0.93	1.9520
$7Al(CH_3OH)_2$	23.09	0.127	0.86	1.9203