

## インドール溶媒和クラスターにおける N-H···O=C 及び N-H···O-H 分子間水素結合に関する研究 ～N-H···O=C 2重分子間水素結合の形成～

(九大院理) ○島崎 結佳, 迫田 憲治, 関谷 博

**【序論】**近年, 生体分子やそれを取り巻く水分子との複雑な分子間相互作用に起因した生体分子の機能発現過程が多く研究者の興味を引いている. なかでも, 生体中に多く見られるペプチド結合間の水素結合 (N-H···O=C分子間水素結合) やペプチド結合と水分子との水素結合 (N-H···O-H分子間水素結合) は, 蛋白質の折れ畳み過程を支配する重要な分子間相互作用の1つと考えられている. しかしながら, 実際の生体内では, 上に挙げた水素結合以外の様々な分子間相互作用も同時に存在しているため, N-H···O=C, 及びN-H···O-H分子間水素結合を他の分子間相互作用から完全に分離して, その強度や作用メカニズムを調査することは非常に難しい. 孤立気相中における水素結合の研究は, 複雑に組み合わさった水素結合を単純化することによって, 生体中の水素結合を微視的な観点から理解することを可能にする. そこで, 本研究では, インドールと分子内にアミド結合をもつN-methacetamideの1:1クラスター (Ind-NMA<sub>1</sub>) に気相赤外分光を適用し, 量子化学計算と比較することによって, 生体中での代表的な水素結合であるN-H···O-H, 及びN-H···O=C分子間水素結合について調査した.

**【実験】**超音速ジェット冷却によりInd-NMA<sub>1</sub>クラスターを生成し, 質量選別共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル, イオン検出赤外ディップ (IR-dip) スペクトル, 及びIR-UV hole-burningスペクトルを測定した. また量子化学計算(B3LYP/6-31++G\*\*)を用いてクラスターの安定構造, 振動スペクトル, 及び分子間結合エネルギーについて調査し, 得られた安定構造に対してNatural bond orbital(NBO)解析を行った.

**【結果及び考察】**Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターのREMPIスペクトル, 及びIR-UV hole-burningスペクトルを測定した結果, Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターには2種類の構造異性体が存在することが明らかとなった. 各構造異性体のIR-dipスペクトルをそれぞれ図1(c)及び(d)に示す. 図1(c)及び(d)にある棒スペクトルは, それぞれの振動遷移の積分強度を表す. 比較のため, Ind単量体, 及びInd-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターのIR-dipスペクトルを図1(a), 及び(b)に示す. 量子化学計算から, Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターにおいて, N-H

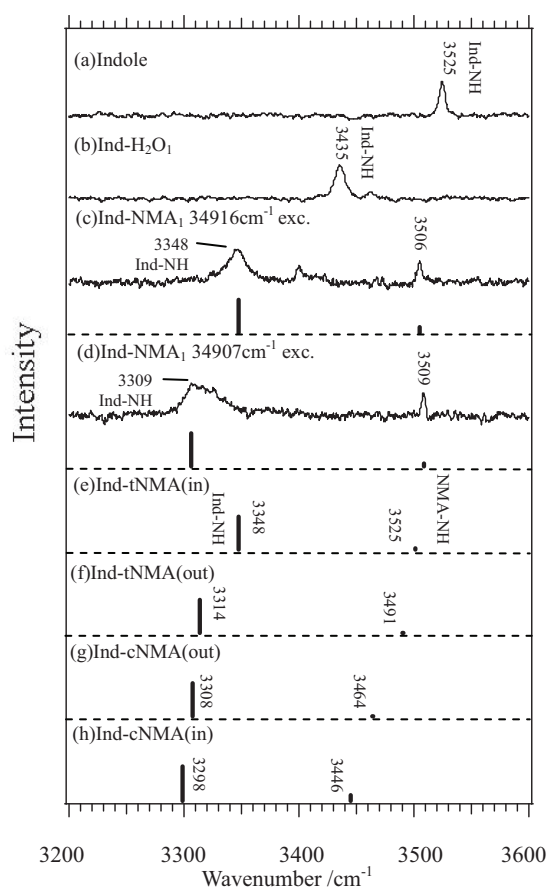


図1. インドール溶媒和クラスターのIR-dipスペクトル及び理論計算によるIRスペクトル

…O=C分子間水素結合をもつ4つの安定構造が得られた。それらの理論IRスペクトルを図1(f)-(h)に示す。ここで、*t*NMA及び*c*NMAは、それぞれNMAがトランス体、及びシス体であることを示し、(in)及び(out)は、それぞれNMAのCN結合がインドール分子面に対して、ほぼ垂直、及び平行な配向を表す。理論スペクトルとIR-dipスペクトルの比較を行うことで、図1の(c)と(d)を、それぞれInd-*t*NMA(in)とInd-*t*NMA(out)に帰属した。

Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターのNH伸縮振動は、Ind単量体のNH伸縮振動に対して90cm<sup>-1</sup>レッドシフトした位置に観測される。それに対して、Ind-*t*NMA(in), 及びInd-*t*NMA(out)クラスター(図1(c)及び(d))のNH伸縮振動は、それぞれ177cm<sup>-1</sup>, 及び218cm<sup>-1</sup>レッドシフトした位置に観測される。Ind-*t*NMA(in), 及びInd-*t*NMA(out)クラスターのNH伸縮振動は、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターのそれに対して、約2倍の大きさのレッドシフトを示している。このことは、Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターのN-H…O=C分子間水素結合が、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターのN-H…O-H分子間水素結合よりも強いことを示している。また、計算によって得られた安定構造における結合エネルギーは、Ind-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>クラスターでは3.7kcal/mol, Ind-*t*NMA(in)とInd-*t*NMA(out)では、それぞれ5.8kcal/mol, 6.0kcal/molであり(図2), Ind-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>クラスターよりも約1.6倍大きい。この結果は、各クラスターにおける水素結合したNH伸縮振動バンドのレッドシフトの大きさと矛盾無く対応している。

NBOモデルでは、水素結合(A-H…B)を、Bの孤立電子対軌道からA-Hの反結合性軌道\*(A-H)への電荷移動による電子の非局在化による安定化として捉える。このときの非局在化による安定化エネルギーは、二次の摂動エネルギー $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ によって求められるが、 $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ は、Bの孤立電子対軌道とA-Hの反結合性軌道\*(A-H)との重なり積分に近似的に比例する。図2に、各クラスターの結合エネルギー、NBO解析によって得られた $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ エネルギー、及び軌道の重なりを表す図を示す。NBO解析の結果、Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターには2つの孤立電子対軌道 $n_p$ と $n_\sigma$ が存在しており、二つの孤立電子対軌道と反結合性軌道が相互作用した二重分子間水素結合( $n_p \rightarrow NH^*$ と $n_\sigma \rightarrow NH^*$ )が形成されていることが分かった。一方、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターでは、 $n_\sigma \rightarrow NH^*$ の $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ エネルギー

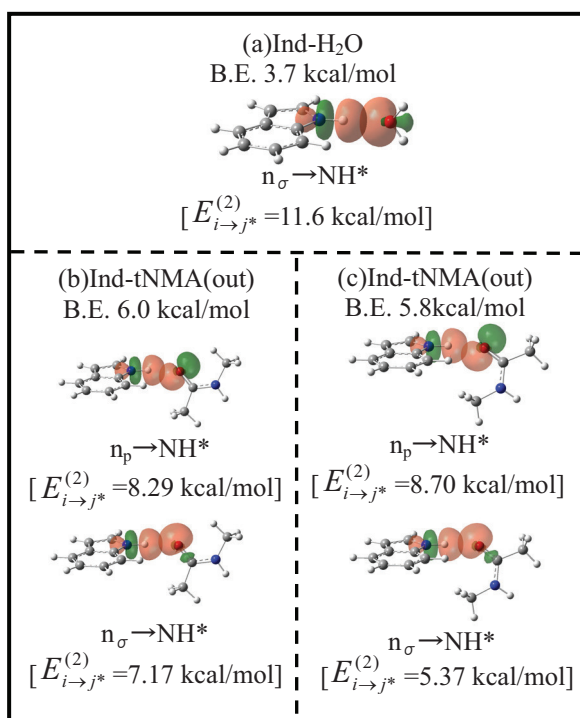


図2. NBO解析で得られた孤立電子対軌道と反結合性軌道との重なり

(11.6kcal/mol)に対して、 $n_p \rightarrow NH^*$ のそれ(0.18kcal/mol)が極めて小さいことから、主に $n_\sigma$ 軌道と反結合性軌道が相互作用した一重分子間水素結合( $n_\sigma \rightarrow NH^*$ )が形成されていることが分かった。ここで、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターの $n_\sigma \rightarrow NH^*$ 水素結合の $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ エネルギーに比べ、Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターの $n_p \rightarrow NH^*$ と $n_\sigma \rightarrow NH^*$ 水素結合の各 $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ エネルギーは小さくなっているが、それらの和は、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターにおける $n_\sigma \rightarrow NH^*$ 水素結合の $E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ エネルギーよりも大きくなっていることが分かる。このことから、Ind-NMA<sub>1</sub>クラスターでは、N-H…O=C二重分子間水素結合が形成されることによって、Ind-H<sub>2</sub>O<sub>1</sub>クラスターのN-H…O-H分子間水素結合よりも強い水素結合が形成されることが分かった。