

1P009

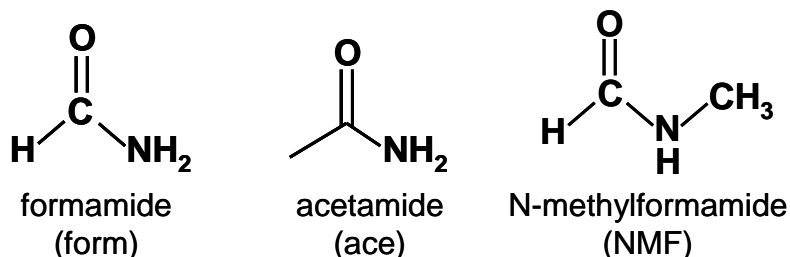
孤立気相中におけるインドール・アミドクラスターの赤外分光：N-H...O=C 間に形成される
2重分子間水素結合

(九大院理) ○迫田憲治, 島崎結佳, 関谷博

【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質分子の構造や機能を決定する上で重要な役割を果たしている。特に近年、生体分子の構造と機能を調べるために気相中や凝縮相中における分光学的研究が活発に行なわれている。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) やペプチド基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、様々な分子間相互作用が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、その強度や結合様式を詳細に調査することは難しい。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。なかでも、気相中における 3 μ m 帯の赤外分光は、水素結合を鋭敏に反映するため、生体分子の水素結合構造に関する知見を得る上で有力なアプローチとなっている。

最近、我々の研究室では、生体中での代表的な水素結合と考えられる N-H...O=C 分子間水素結合に注目して研究を進めてきた。昨年のも分子科学討論会では、超音速ジェット法を用いて生成したインドールと *N*-methyacetamide の 1:1 クラスター [Ind-(NMA)₁] 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 N-H...O=C 分子間水素結合について詳細に調査した。その結果、Ind-(NMA)₁ では、CO 基の酸素原子に存在する 2 つの孤立電子対が水素結合を形成するため、N-H...O=C 間には、2重結合性を帯びた分子間水素結合が形成されることを見出した。そこで本討論会では、N-H...O=C 間に形成される 2重分子間水素結合に関して更に詳細な情報を得るため、インドールとアミド分子 (formamide, acetamide, *N*-methyformamide) の 1:1 クラスターの気相赤外スペクトルを測定し、量子化学計算と比較することによって、N-H...O=C 分子間水素結合の結合様式について検討した。



【実験】

超音速ジェット冷却によりインドール・アミド分子 (formamide, acetamide, *N*-methyformamide) 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, S₀ 状態における赤外ディップ (IR-dip) 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、及び振動スペクトルについて調査し、得られた安定構造に対して Natural bond orbital (NBO) 解析を行った。

【結果・考察】

図1に各クラスターの0-0遷移をプローブしたときのIR-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理論IRスペクトルを棒スペクトルとして示している。量子化学計算との比較から、図1(a)-(c)において、最も低波数側に観測されているバンドを水素結合したインドールのNH伸縮振動に帰属した。また、 3400cm^{-1} 以上の波数領域に観測されているバンドをアミド分子の NH_2 、及びNH伸縮振動に帰属した。

IR-dip スペクトルと量子化学計算との比較によって決定された各クラスターの安定構造に対してNBO解析を行なった。NBOモデルでは、水素結合(A-H \cdots B)を、Bの孤立電子対軌道からA-Hの反結合性軌道 $\sigma^*(\text{A-H})$ 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 $E^{(2)}$ によって求められるが、 $E^{(2)}$ は、Bの孤立電子対軌道とA-Hの反結合性軌道 $\sigma^*(\text{A-H})$ との重なり積分に近似的に比例する。例として、インドール・アセトアミド[Ind-(ace)₁]のNBO解析の結果を図2に示す。アセトアミドのCO基のO原子は、一方のみに軌道が大きく張り出した n_σ 軌道とp軌道の形を保持した n_p 軌道の2つの孤立電子対軌道を持っているが、これら2つの軌道がインドールのNH基の反結合性軌道と重なりを持っている。このことから、Ind-(ace)₁におけるN-H \cdots O=C分子間水素結合は2重結合性を帯びていることが分かる。図3に各クラスターの二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ を示す。比較のため、Ind-(NMA)₁の結果も示している。図3から明らかなように、インドール・アミド分子間のN-H \cdots O=C分子間水素結合では、 n_p 、及び n_σ 軌道の両方が、N-H \cdots O=C分子間水素結合に寄与していることが分かる。即ち、インドール・アミド分子のN-H \cdots O=C間には、 n_p 、及び n_σ 軌道に起因する2重分子間水素結合が形成されていることが分かった。

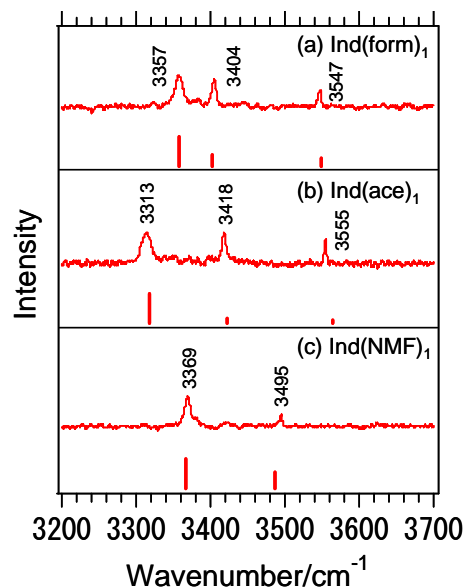


図1: インドール・アミド分子クラスターのIR-dipスペクトル。量子化学計算によって予測された理論スペクトルを棒スペクトルで示す。

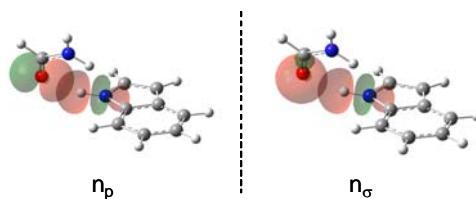


図2: Ind-(ace)₁のNBO解析の結果

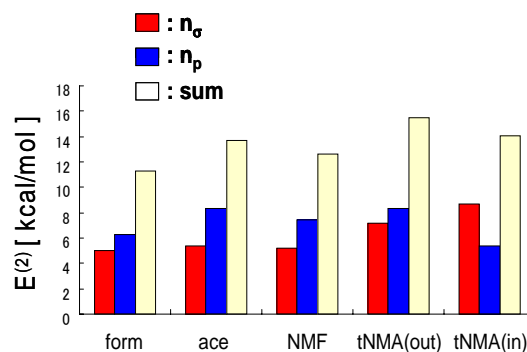


図3: NBO解析によって得られた2次摂動エネルギー $E^{(2)}$