

2 級アミド・水 (2:1) クラスター負イオン系における異性体形成
(東北大院・理)○前山 俊彦, 藤井 朱鳥

Isomer formation in the secondary amide-water (2:1) cluster anion systems
(Tohoku Univ.) ○Toshihiko Maeyama and Asuka Fujii

【序】タンパク質の構造・機能の多様性は、ごく端的に言えば、遺伝子配列により決定された側鎖の種類によって、ペプチド基どうしの水素結合ネットワーク形成やペプチド基と外部媒質との間の相互作用が影響を受けたことの帰結である。我々はアミド分子の気相水素結合クラスター負イオンをペプチド鎖と余剰電子の相互作用モデル系と捉え、側鎖の違いにより分子間ネットワーク構造や電子束縛機構にどのような効果が現れるかを、光電子分光法と量子化学計算を用いた一連の研究 [1] において調査してきた。本研究では、水和環境下にあるペプチド鎖のプロトタイプとして、2 級アミド (N-モノアルキルアミド: $\text{RNH-R}'\text{CO}$) と水分子を交えた 2 成分系の内、特に (2:1) クラスター負イオンに着目した。(2:1) 系では同種 3 量体よりも飛躍的に多くの分子間結合構造のパターン、即ち複数の異性体形成が想定され、それによる電子束縛機構の変化に興味を持たれる。また、異性体形成における優先順位が側鎖の違いによって影響されるか否かは、小さなモデル系からタンパク質の多様性の根源に繋がる現象であり、非常に重要である。

【実験と理論計算】NMA ($\text{R, R}' = \text{CH}_3$), NMP ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$), NEA ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3$), NEP ($\text{R, R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) の 4 種の 2 級アミドについて実験を行った。およそ 100 °C に加熱したパルスバルブより試料とアルゴンの混合蒸気を真空相中へ噴出し、生じた中性クラスターに低速電子を付加してクラスター負イオンを得た。この際、水は試料やガス配管に微量に残留する成分を用いた。目的の負イオンを飛行時間により質量選別した後、減速を経て、磁気ボトル型光電子分光器に導入した。スペクトル測定には、光源として Nd:YAG レーザーの基本波を用いた。実験結果を解釈するために量子化学計算を行っているが、現在のところ NMA 系についてのみ、まとまった解析ができています。用いた理論レベルは MP2 と、長距離補正した密度汎関数法の一つである LC-BLYP である。基底関数として 6-311++G(d,p) を用いたが、クラスター負イオンについての計算では、2 個のアミド分子の N 原子と水分子の O 原子に中心をおいた 3 つの sp 型 diffuse 関数を追加した。

【結果と考察】図 1 に得られた光電子スペクトルを示す。最上段 (a) の NMA 系においては単一のバンドピークが現れた。これは既に報告している NMA₂ 量体および 3 量体負イオン [2] のバンドピークの間位置するため、それらと同様に鎖状の双極子束縛状態であり、水素結合鎖の先頭に配置した NMA 分子の自由 NH 基が電子束縛において主要な寄与をしていると考えられる。ところが、片方の側

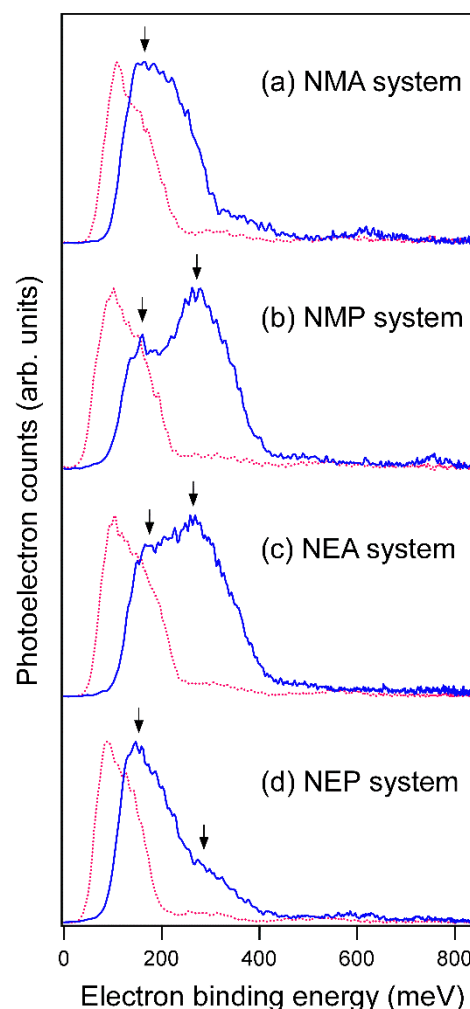


図 1. 2 級アミド 2 量体負イオン (赤点線) およびアミド・水 (2:1) クラスター負イオン (青線) の光電子スペクトル。矢印は VDE を示す。

鎖が C_2H_5 基置換された NMP 系 (b) および NEA 系 (c) では、NMA 系とほぼ同じ位置のバンドピーク (L バンドと呼ぶ) に加えて、高エネルギー側に新たなバンドピーク (H バンドと呼ぶ) が出現した。単一種のクラスター負イオンの光電子スペクトルに現れるバンド構造は、ほとんど場合分子内振動モードに由来するが、側鎖の違いだけで振動状態間の Franck-Condon 因子が大きく変化するとは考えにくい。したがって、H バンドは異なる分子間結合構造を持つ異性体由来と判断できる。更に 2 つの側鎖の両方が C_2H_5 基置換された NEP 系 (d) でも測定を行ったところ、H バンドの相対強度は弱まり、異性体形成の優先順位の変化がアルキル側鎖の長さに単純に依存する結果とは成らなかった。

実験では NMA 系における異性体形成は認められなかったが、異性体構造の帰属は NMA 系についての計算結果を基に行う。また、2 つの理論レベルで得られた異性体の最適化構造やエネルギーには大きな相違がいくつか現れたが、ここでは紙面の都合により LC-BLYP レベルの結果のみを示す。図 2 はエネルギー的に最安定の負イオン異性体を基準にして相対エネルギーをプロットしたグラフであり、横軸には各負イオンの垂直電子脱離により生じる中性状態の双極子モーメント (μ_{vn}) を用いている。 μ_{vn} が最も大きい 13 D 付近にある 2 種の負イオン異性体 (*h* 型) は他の異性体よりエネルギー的に遥かに安定であり、鎖状双極子の正極末端に配置された水分子が電子束縛の主たる要因となっている。これらの垂直電子脱離エネルギー (VDE) の計算値は 320 meV 程度であり、NMA 系の実験スペクトルには現れなかった H バンド (~270 meV) に対応していると考えられる。実験スペクトルの VDE 値 (~150 meV) に対応しているのは、 μ_{vn} が 11~12 D の異性体であり、鎖状双極子の中央または負極末端に水分子が配置した構造 (*m* 型, *t* 型) である。計算上では、水素結合鎖が大きく折れ曲がり μ_{vn} を小さくする構造 (*s* 型) も見つかったが、これらの負イオンは電子束縛エネルギーが非常に小さいため実際には生成されにくい。

NMA 系で *h* 型異性体負イオンが生成しないのは、前駆体である中性クラスターの構造に依存していると考えられる。熱平衡条件下における中性クラスターの異性体形成の優先性を振動分配関数から見積もると、極低温では *s* 型だが、200 K 程の温度では *m* 型および *t* 型の異性体が優勢であることが判明した。したがって NMA 系では、電子付加の際の過剰なエネルギーを、水素結合の組み換えなしに Ar ガスとの衝突エネルギー移動によって放出して、*m* 型または *t* 型の異性体負イオンが生じたと推定できる。一方、 C_2H_5 基を持つ系で *h* 型異性体負イオンが生じやすくなる理由としては、第一に、*h* 型もしくはそれに類似した構造が中性状態において優先的に形成される可能性が挙げられるが、水素結合の組み換え等の動的過程に対する効果も有り得る。今後更なる理論解析を進め、実験で観測された側鎖の影響の原因を解明して行きたい。

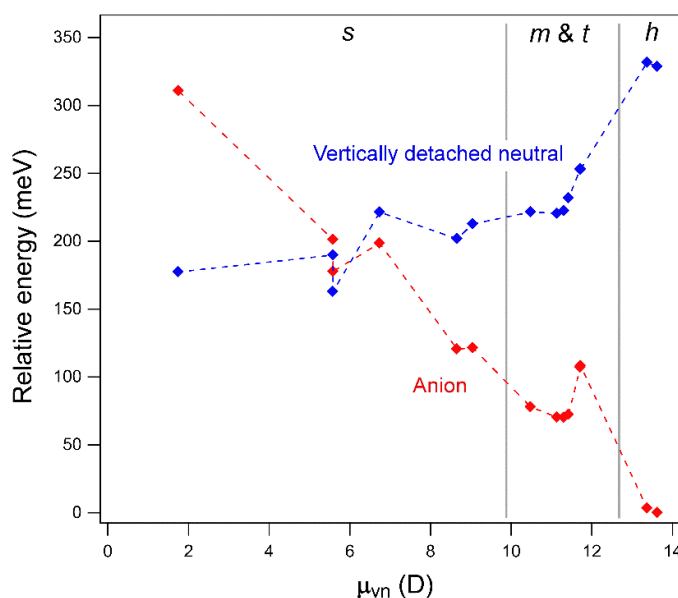


図 2. NMA・水(2:1)クラスターの異性体間の相対エネルギー。赤:負イオンの最適化構造, 青:垂直脱離で生じた中性クラスター。赤と青の上下で対応する2点間のエネルギー差が各異性体負イオンの VDE に相当する。

[1] T. Maeyama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006); *J. Phys. Chem. A* **116**, 3771 (2012).

[2] 島森ら, 第7回分子科学討論会2013(京都), 2p013.