

## formamide クラスターの構造および振動モードと分子間相互作用

(静岡大・教育) 岩見真紀、鳥居肇

## 【序】

formamide は、タンパク質の構成要素であるペプチド基のモデル化合物のひとつである。水素結合など分子間相互作用による構造や分子振動数の変化について、詳しい知見を得ることは、振動スペクトルからペプチド基の構造や分子間相互作用の情報を得るために重要である。本研究では、formamide クラスターを対象にした計算をおこなうことにより、この点について検討した。

## 【計算方法】

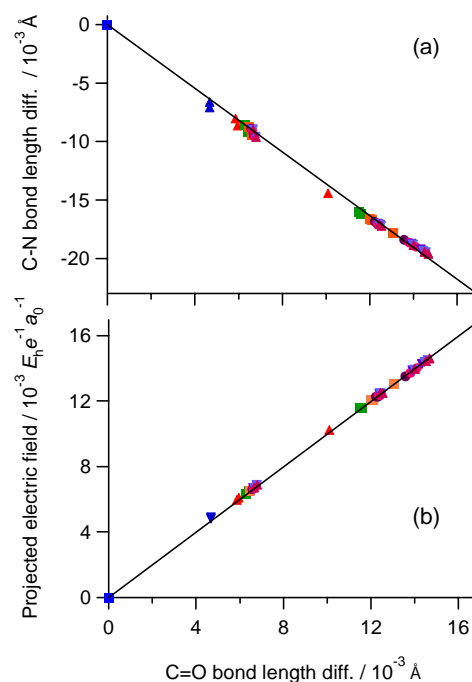
計算は formamide が直線状に水素結合した 10 量体までのオリゴマー (FA)<sub>n</sub> (n = 1–10) を対象に、Gaussian 98 を用い HF/6-31+G(2df,p) レベルでおこなった。まず、各オリゴマーについて、構造最適化・振動数計算をおこなった。C=O 結合長と C–N 結合長に見られた協同性 [1] のメカニズムを検討するために、分子間相互にはたらく電場を計算した。電場ベクトルは、各分子の C=O 伸縮振動の双極子微分方向 (C=O から 13.79° 傾いた方向) に射影し、構造変化に有効な電場の大きさを見積った。また、ノーマル種 (HCONH<sub>2</sub>) の C=O 伸縮振動 (1900–2000 cm<sup>-1</sup>)、N–H 変角振動 (1700–1800 cm<sup>-1</sup>)、C–H 変角振動 (1500–1600 cm<sup>-1</sup>)、C–N 伸縮振動 (1300–1400 cm<sup>-1</sup>) の各モードと、重水素置換種 (HCOND<sub>2</sub>) の C=O 伸縮振動 (1900–2000 cm<sup>-1</sup>)、C–H 変角振動 (1500–1600 cm<sup>-1</sup>)、C–N 伸縮振動 (1400–1500 cm<sup>-1</sup>)、N–D 変角振動 (900–1000 cm<sup>-1</sup>) の各モードについて、力の定数の対角項を計算した。

## 【結果と考察】

C=O 結合長変化と C–N 結合長変化には、C=O 結合長が長くなるときに C–N 結合長が短くなるという比例関係が見られる (図 1 a)。C=O 結合長は、大きなオリゴマーで中央に位置するものほどよく伸びており、その鎖内位置依存性と鎖長依存性には協同性が見られた。

この協同性のメカニズムを検討するために、分子間相互にはたらく電場を計算した。電場を評価する点を適切に選択したところ (ここでは  $r = 0.94 r_c + 0.06 r_n$ )、C=O 結合長変化と電場にも比例関係が見られることがわかった (図 1 b)。協同性は分子間に働く静電場の増強によっておこるといえる。

図 1 : (FA)<sub>n</sub> (n = 1–10) を対象に計算した (a) C=O および C–N の結合長変化の関係、および (b) C=O 結合長の変化と各分子上にはたらく電場の大きさの関係。ここではオリゴマーのサイズごとに異なる記号を用いた。



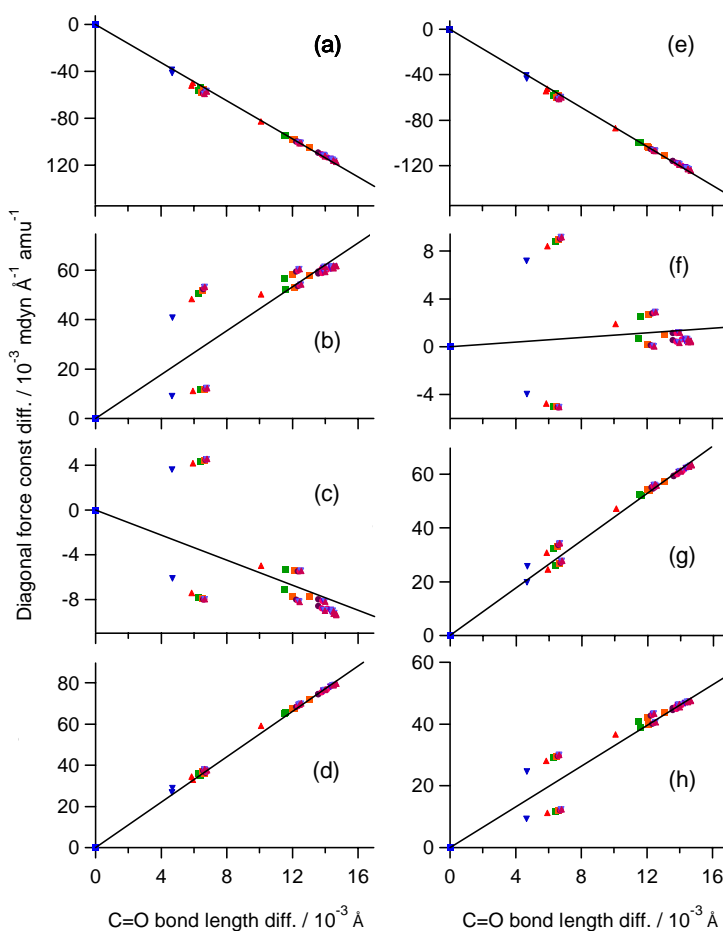
次に,  $(\text{FA})_n$  ( $n = 1-10$ ) を対象に計算した各分子の力の定数対角項の変化とC=O結合長変化の間の関係を図2に示す。ここで, ノーマル種 ( $\text{HCONH}_2$ ) の (a) C=O伸縮振動 ( $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ ) と (d) C-N伸縮振動 ( $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$ ), および重水素置換種 ( $\text{HCOND}_2$ ) の (e) C=O伸縮振動 ( $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ ) と (g) C-N伸縮振動 ( $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ ) に注目する必要がある。(a) および (e) のモードではC=O結合長の増加とともに力の定数が低下しているが, (d) および (g) のモードでは力の定数が増加している。(a) と (e) はC=O伸縮振動の影響を受け, (d) と (g) はC-N伸縮振動の影響を受けるためである。C-N結合長が短くなるとC-N伸縮振動の振動数が上がる。C-N結合長とC=O結合長との間には, C=O結合長が長くなるときにC-N結合長が短くなるという比例関係が見られるため, 結局C=O結合長が長くなるとC-N伸縮振動の振動数が上がるということになる。

(a), (e), (d), (g) において, C=O 結合長と力の定数の変化には, 比例直線上にのる関係がある。図1から, C=O 結合長変化は分子間に働く電場の大きさと直線関係にあるので, 力の定数の変化も分子間の静電相互作用によって起こっているといえる。

また C および N を同位体置換することにより, 各分子の力の定数の変化を振動数の変化として捉えることができることがわかった。

図2:  $(\text{FA})_n$  ( $n = 1-10$ ) を対象に計算した各分子の力の定数対角項の変化とC=O結合長変化の間の関係。

ノーマル種 ( $\text{HCONH}_2$ ) の (a) C=O伸縮振動 ( $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ ), (b) N-H変角振動 ( $1700-1800 \text{ cm}^{-1}$ ), (c) C-H変角振動 ( $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ), (d) C-N伸縮振動 ( $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$ ), および重水素置換種 ( $\text{HCOND}_2$ ) の (e) C=O伸縮振動 ( $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ ), (f) C-H変角振動 ( $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$ ), (g) C-N伸縮振動 ( $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ ), (h) N-D変角振動 ( $900-1000 \text{ cm}^{-1}$ )。図中の記号については, 図1の説明参照。



Reference:

[1] N. Kobko and J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A* **107**, 10389 (2003).