

4E17

N-メチルアセトアミドによる C-H...O 相互作用：

四塩化炭素溶液と水溶液のIR,NMRとab initio MO,DFT法による研究

(福井大・工) 齊藤 隆通, 水野 和子

はじめに

C-H...O 相互作用はタンパク質をはじめとする生体分子の結晶中に数多く存在することが確認され、生体分子の構造決定に重要な役割を果たすことが報告されてきた。近年では、計算による有機化合物の C-H...O 相互作用の研究も盛んである。しかし、溶液中での C-H...O 相互作用の実験に基づく研究は非常に少ない。これまでに私たちは、極性基をふくむ有機化合物の C-H...O 相互作用を調べてきた。その結果 IR スペクトルの測定から C-H...O 相互作用が生じる時、C-H 伸縮振動バンドのブルーシフトと吸収強度の減少が起きることを観測してきた¹。本研究では、グリシルグリシンのペプチド基と同じ骨格のペプチド基を持つ *N*-メチルアセトアミドの四塩化炭素溶液と水溶液を用いて、IR,NMR スペクトルを測定した。そして濃度によるスペクトル変化から、四塩化炭素溶液では *N*-メチルアセトアミドの分子内、分子間 C-H...O 相互作用が生じること、水溶液では *N*-メチルアセトアミドと水との間に C-H...O 相互作用が生じることを明らかにした。さらに ab initio MO,DFT 法により *N*-メチルアセトアミドの最適化構造を求めることで、実験から得た相互作用機構をサポートした。

実験および計算方法

CCl₄、D₂O、H₂O を溶媒として、*N*-メチルアセトアミド(以下 NMA)を溶質として IR と NMR を測定した。IR スペクトルは JASCO FT-IR620 を用いた。NMR は AL-300 を用いて外部複基準法²で測定した。ab initio MO、DFT 計算には、Gaussian98、Gaussian 03 を用いた。

結果と考察

四塩化炭素溶液中の相互作用： NMA の IR スペクトルの CH 伸縮振動バンドについて濃度依存性を調べるためには、IR バンドの帰属が重要であり、ab initio MO 計算をして帰属を行い、文献と一致する結果を得た。Fig.1 に、NMA の濃度増加による二つのメチル基の対称伸縮振動バンドの波数の変化量()を示してある。

一般にアルコールやアミドのようにプロトンドナーとアクセプターを持つ化合物では、水素結合を形成して自己会合する。NMA の四塩化炭素溶液においても、NMA の濃度が増加すると Amide-I バンドと C=O 伸縮振動バンドの低波数シフトが観測され、N-H...O=C の形成が確認できた。一方、C-H...O 相互作用では通常、C-H 伸縮振動バンドの高波数シフトと吸収強度の減少が見られる。実際、0.1 X_{NMA} 0.9 では Fig.1 に見られる高波数シフトと吸収強度の減少が見られたことより、この

濃度領域では、 $N-H\cdots O=C$ の形成による分子間の会合と $C-H\cdots O$ 相互作用が同時に起きていると考えることができる。しかしながら、 $0.001 < X_{NMA} < 0.1$ では $NCH_3(s)$ は低波数シフトと吸収強度の増加、 $CCH_3(s)$ では高波数シフトと吸収強度の増加が観測されて、 $C-H\cdots O$ 相互作用とは明らかに異なる変化を示した。この結果を説明する相互作用メカニズムを議論する。

) 重水溶液中の相互作用： D_2O 中の NMA の $C-H$ 伸縮振動スペクトルの濃度による変化を Fig.2 に示す。NMA を D_2O で希釈していくと NH 基の低波数側へのバンドの変化や、 CO 基の低波数側へのバンドの変化が起きる事で、 $NH\cdots OH_2$ や $CO\cdots H_2O$ の形成が観測できた。それに対して Fig.2 に見られるように、 $CCH_3(s)$ バンドも $NCH_3(s)$ バンドもブルーシフトと吸収強度の減少を示した。この事から、 D_2O 中で NMA の両方の CH_3 基は $C-H\cdots OH_2$ を形成すると予想できる。

予想した相互作用を確かめるために、NMA の回りに H_2O を 0, 1, 3 個、さらには 32 個までを配置して *ab initio* 計算を実行し、最適化構造と振動数の変化を比較した。その結果、 $NCH_3(s)$ は 19.5cm^{-1} 、 $CCH_3(s)$ は 4.8cm^{-1} のブルーシフトを示し(実験値はそれぞれ 11.1cm^{-1} と 8.2cm^{-1})、しかも重要なことは、水分子の酸素 lone pair が CH_3 を向くような配置をとった。以上の事から、NMA のメチル基は H_2O と $CO\cdots H_2O$ 相互作用を形成することが結論付けられる。

本研究の結果は、タンパク質やペプチド中のグリシン残基の 2 個の水素が水和するメカニズムについての情報を与え、さらにはコラーゲンなどのグリシン残基を多く含むたんぱく質と水との相互作用について議論する際の情報をあたえると期待できる。

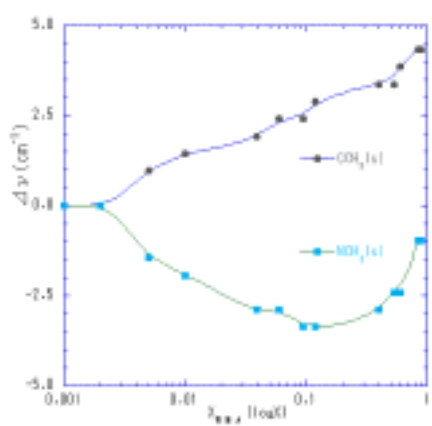


Fig.1 Changes in the wavenumbers of $NCH_3(s)$ and $CCH_3(s)$ of NMA in carbon tetrachloride solutions with the concentration, X_{NMA} .

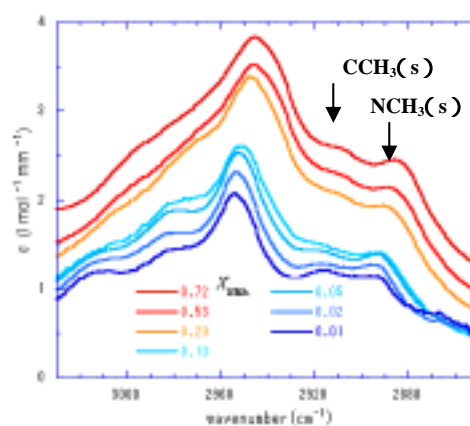


Fig.2 Changes in the $C-H$ stretching vibration bands of NMA in D_2O solutions with the concentration, X_{NMA} .

) 本研究では、NMA の四塩化炭素溶液と水溶液の 1H - および ^{13}C - NMR のケミカルシフトを外部複基準法²によって測定した。この方法では液体のテトラメチルシランを外部基準として、観測されるケミカルシフトを、実測して得られるパルクの体積磁化率の差で補正することで、異なる溶媒、濃度の試料について厳密に比較できるケミカルシフトを得た。この結果も加えて、議論する。

References

1. K. Mizuno, S. Imafuji, T. Fujiwara, T. Ohta, and Y. Tamiya, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3972.
2. K. Mizuno, Y. Tamiya, and M. Mekata, *Pure Appl. Chem.* 2004, **76**, 105.