

1P003

7-Azaindole(CH₃OH)_{1,2}の分子間水素結合における電荷移動相互作用の寄与

(九大院理) ○影浦 裕, 迫田憲治, 関谷 博

【序】 水素結合は、最も重要な分子内、及び分子間相互作用の一つである。様々な分子やクラスターが水素結合により安定構造を形成しており、生体内でのプロトン移動のように水素結合ネットワークを利用した反応も数多く報告されているが、これらを詳細に理解するためには、水素結合の強度や作用機構を分子レベルで解明することが重要となる。我々はこれまで孤立気相中における7-Azaindole(7AI)(CH₃OH)_{1,2}クラスターの分子間水素結合に注目して研究を行ってきた。これまでの研究から、7AI(CH₃OH)_{1,2}が環状水素結合構造を形成すること、及びクラスター内に形成された各分子間水素結合が互いに影響を及ぼし合う結果、分子間水素結合が協同的に強化されることを見出してきた。一般に、分子間水素結合が形成されると、水素結合に関与しているOH及びNH伸縮振動波数のレッドシフトが観測される。分子間水素結合の強度とレッドシフトの大きさとの間には、良い相関があることが知られているので、OH及びNH伸縮振動波数のレッドシフトをそれぞれ独立に観測できれば、クラスター内に形成された各分子間水素結合の強度に関する情報が実験から得られることになる。しかしながら、クラスター内に複数の分子間水素結合が存在する場合、水素結合に関与するOH及びNH伸縮振動が複雑にカップリングするため、実験から得られたレッドシフトの値と各分子間水素結合の強度の間には、単純な1:1の対応が成り立たない場合が多い。そこで本研究では、重水素置換を行った7AI(CH₃OH)_{1-d₁}、及び7AI(CH₃OH)_{1-d₂} (d_n は重水素置換原子数)の赤外スペクトルを測定し、NH基及びOH基の局在伸縮振動を観測することによって、NH及びOH局在伸縮振動のレッドシフトの値と各分子間水素結合の強度の相関を調査した。また水素結合を構成する分子間相互作用としては、静電相互作用や電荷移動相互作用などが挙げられるが、今回は電荷移動相互作用に注目し、Natural Bond Orbital (NBO)解析を用いて解析を行なった。

【研究手法】 超音速ジェット冷却された7AI(CH₃OH)_{1-d₁}及び7AI(CH₃OH)_{1-d₂}について、各クラスターのS₁←S₀の0-0遷移をプローブしたIR-dipスペクトルを観測した。また、量子化学計算(MP2/6-31++G**/6-31G*)を用いて、クラスターの構造最適化と赤外スペクトルの計算を行った。さらに、各クラスターの最安定構造について、NBO解析(B3LYP/6-31++G**/6-31G*)を行った。

【結果と考察】 図1に7AI(CH₃OH)_{1-d₀}、7AI(CH₃OH)_{1-d₁}のIR-dipスペクトル、及び7AI(CH₃OH)_{1-d₁}の理論スペクトルを示す。図1(a)では、3384cm⁻¹に強いバンドが観測されているが、これはNH基とOH基の逆対称伸縮振動である。1:1クラスターに重水素を1原子導入することによって、UV励起波数の異なる2種類の

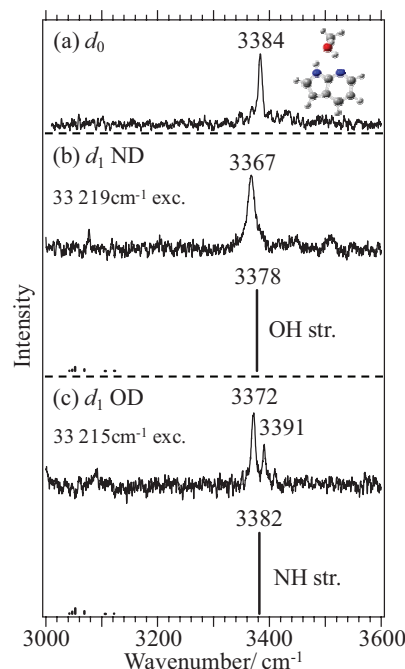


図1：環状水素結合構造を形成する7AI(CH₃OH)₁のIR-dipスペクトルと理論スペクトル

IR-dip スペクトルが観測された。実測のスペクトルと理論スペクトルを比較した結果、図 1(b)がND基を有するクラスターのスペクトルであり、図 1(c)がOD基を有するクラスターのスペクトルであることが分かった。また、NH及びOH局在伸縮振動がそれぞれ、 3372cm^{-1} と 3367cm^{-1} に観測された。これらを7AIのNH伸縮振動波数、及び CH_3OH のOH伸縮振動波数と比較すると、NH基は 149cm^{-1} 、OH基は 315cm^{-1} レッドシフトしていることが明らかになった。

図 2 に、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2-d_0$ 、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2-d_2$ のIR-dipスペクトル、及び $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2-d_2$ の理論スペクトルを示す。図 2(a)では強いバンドが3本観測されたが、これらはNH基と2つのOH基のカップリングモードである。1:2 クラスターに重水素を2原子導入することによって、UV励起波数の異なる3種類のIR-dipスペクトルが観測された。実測のスペクトルと理論スペクトルを比較した結果、図 2(b)がND基とOD(1)基を有するスペクトルであり、図 2(c)がND基とOD(2)基を有するスペクトル、図 2(d)が2つのOD基を有するスペクトルであることが分かった。

また、NH基、OH(1)基、及びOH(2)基の局在伸縮振動波数はそれぞれ、 3169cm^{-1} 、 3178cm^{-1} 、 3282cm^{-1} に観測された。これらをモノマーのNH及びOH伸縮振動波数と比較した結果、NH基は 352cm^{-1} 、OH(1)基は 504cm^{-1} 、OH(2)基は 400cm^{-1} レッドシフトしていることが明らかになった。

図 3 に、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_1-d_1$ 、及び $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2-d_2$ のNH基とOH基の結合距離と各モノマーのNH基とOH基の結合距離との差 (Δr : 計算値) に対して、局在伸縮振動波数のレッドシフト値をプロットした結果を示す。図 3 から、レッドシフトの値が水素結合の強度を反映していることが分かる。さらに、NBO解析を用いて各水素結合の2次摂動エネルギー ($E^{(2)}_{ij^*}$) を求めた。NBOモデルでは、水素結合をプロトン受容基の非共有電子対軌道から、プロトン供与基の反結合性軌道への電荷移動による安定化として捉えており、 $E^{(2)}_{ij^*}$ は水素結合における電荷移動相互作用の寄与を反映している。ここで、NBO解析で求めた $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_1-d_1$ および $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2-d_2$ の各水素結合の $E^{(2)}_{ij^*}$ に対して、局在伸縮振動波数のレッドシフト値をプロットした結果を図 4 に示す。図 4 から、電荷移動相互作用の増加とレッドシフトの増加との間に良い相関があることが分かる。よって、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,2}$ では、分子間水素結合の強度が増加するに従って、電荷移動相互作用の寄与が大きくなることが明らかとなった。

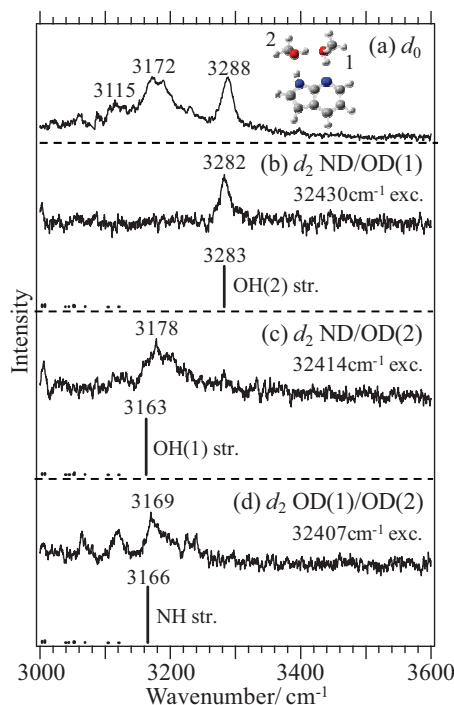


図 2 : 環状水素結合構造を形成する $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ のIR-dip スペクトルと理論スペクトル

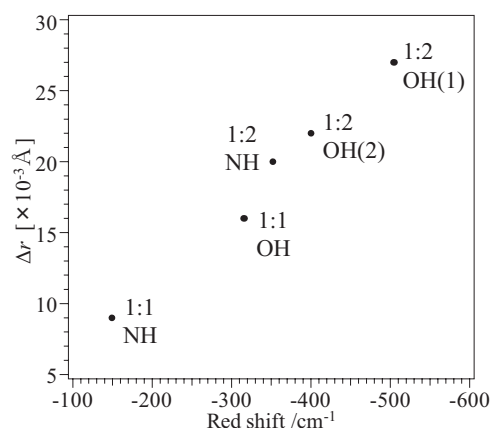


図 3 : Δr vs Red shift プロット

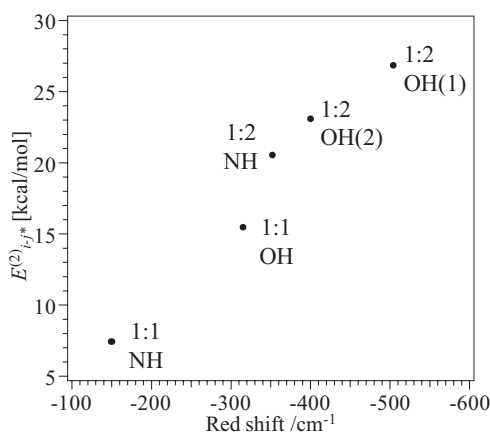


図 4 : $E^{(2)}_{ij^*}$ vs Red shift プロット