

## 2P077

### ベンゾフラン水素結合クラスターにおける分子間相互作用における研究

(福岡大院理) ○大長繁幸、山田勇治、仁部芳則

【序論】フェノールやインドールのようにプロトンドナーとして働く分子についての水素結合に関する研究は数多く行われてきたが、プロトンアクセプターとして働く分子についての研究は少ない。当研究室では、分子が水素結合する際プロトンアクセプターとして働く複素芳香族化合物である 2-フルオロピリジンや 3-アミノピリジンなどのピリジン誘導体に関する分子間相互作用の研究を行ってきた。今回は、芳香環内に酸素原子を含むベンゾフラン(BF、図 1)が、水やメタノールと溶媒和した水素結合クラスターの研究を行った。また、BF はガンや皮膚病などの治療薬の骨格の一部に含まれているため、まわりの溶媒分子との相互作用を研究することは応用の面からも興味深い。BF および BF 水素結合クラスターのレーザー誘起蛍光スペクトルおよび赤外紫外二重共鳴分光法を用いた赤外スペクトルを測定し、分子軌道計算の結果と比較することによりクラスター構造を決定した。

【実験】 He キャリアガス約 4 atm 背圧下の超音速ジェット中で、水またはメタノールとの BF 水素結合クラスターを形成させた。レーザー誘起蛍光(LIF)法と赤外紫外二重共鳴(IR Dip)法を用い、それぞれのスペクトルデータを得た。Gaussian03 を用いて、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで分子軌道計算を行い、実験結果と比較し構造を決定した。

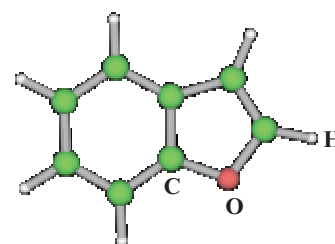


図 1:ベンゾフランの構造

【結果と考察】BF、BF-H<sub>2</sub>O、BF-MeOH 混合気体の LIF スペクトルを図 2 にそれぞれ示す。単量体の band-origin は 35906 cm<sup>-1</sup>であり、水との混合気体のスペクトルには、単量体の band-origin から 63 cm<sup>-1</sup>ブルーシフトした位置に 1本のバンドが現れた。MeOH の場合は、8 cm<sup>-1</sup>レッドシフトした位置に 1本、高エネルギー側に複数のバンドが現れた。高エネルギー側のバンド(0+46 cm<sup>-1</sup>, 0+48 cm<sup>-1</sup>)は、IR スペクトルの結果から、

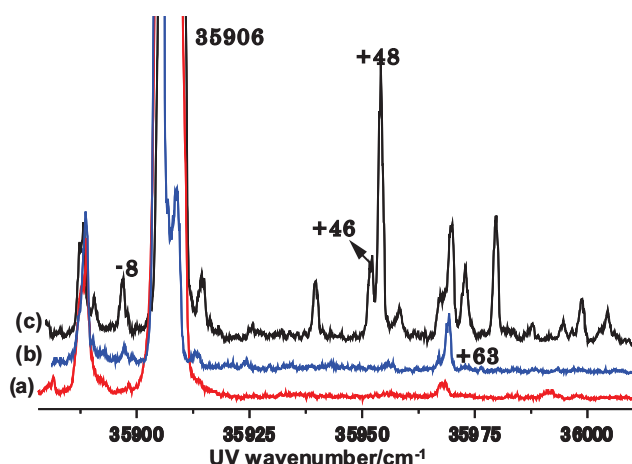


図 2:LIF スペクトル(a)BF、(b)BF+H<sub>2</sub>O、(c)BF+MeOH

MeOH との 1:1 クラスターに帰属され、なおかつ、2種類の構造異性体が存在することがわかった。いずれの 1:1 クラスターも band origin が約 50 cm<sup>-1</sup>ブルーシフトしていることから、励起状態において水素結合が弱くなっていることがわかる。

それぞれの 1:1 クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。それぞれ単量体の band-origin からブルーシフトした 3 本のバンドをプローブして IR スペクトルを測定した。水素結合した OH の伸縮振動は  $3640\text{ cm}^{-1}$  付近に現れ、水素結合してない場合 (free) の溶媒分子の OH 伸縮振動からのシフトは非常に小さい。従って、基底状態における BF と  $\text{H}_2\text{O}$  もしくは MeOH の 1:1 クラスター間の水素結合は、非常に弱いという結果が得られた。それぞれのクラスター構造については、理論計算と比較することにより、図 3 に示した構造であると帰属した。

単量体の band-origin から  $8\text{ cm}^{-1}$  レッドシフトしたバンドの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。スペクトルデータと計算値を比較すると、図 4 に示した BF- $\text{H}_2\text{O}$ -MeOH (1:1:1) クラスターの 2 つの異性体 (BFwm、BFmw) による重ね合わせで説明できる。この結果から、2 つの異性体の電子遷移エネルギーがほとんど同じであり、同時に IR スペクトルに現れたと考えられる。BF- $\text{H}_2\text{O}$ -MeOH (1:1:1) クラスターは、 $\text{CH}\cdots\text{O}$  間の相互作用により環状構造を形成している。LIF スペクトルにおいて、環を形成していない 1:1 クラスターのブルーシフトに対して、環状構造を形成した 1:1:1 クラスターがレッドシフトするという実験結果は非常に興味深い。

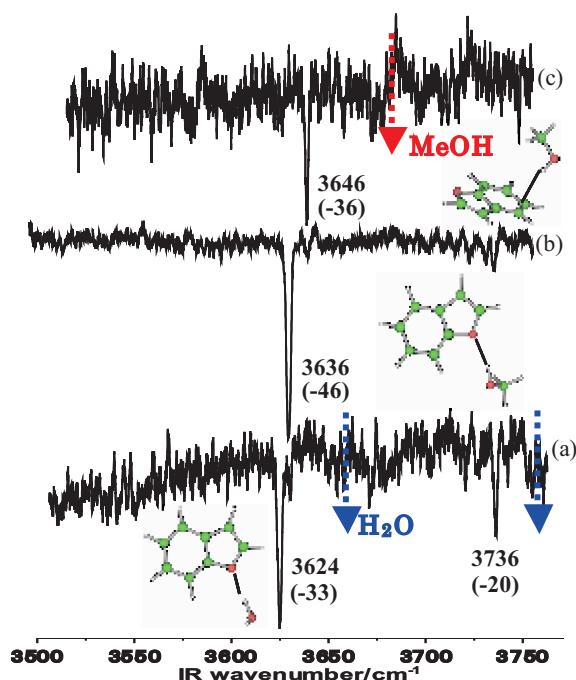


図 3: 1:1 クラスター OH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル ( )内は free からのシフト数 (a) $\text{H}_2\text{O}$ ( $0+63\text{ cm}^{-1}$ )、(b)MeOH O-site( $0+48\text{ cm}^{-1}$ )、(c)MeOH  $\pi$ -site( $0+46\text{ cm}^{-1}$ )

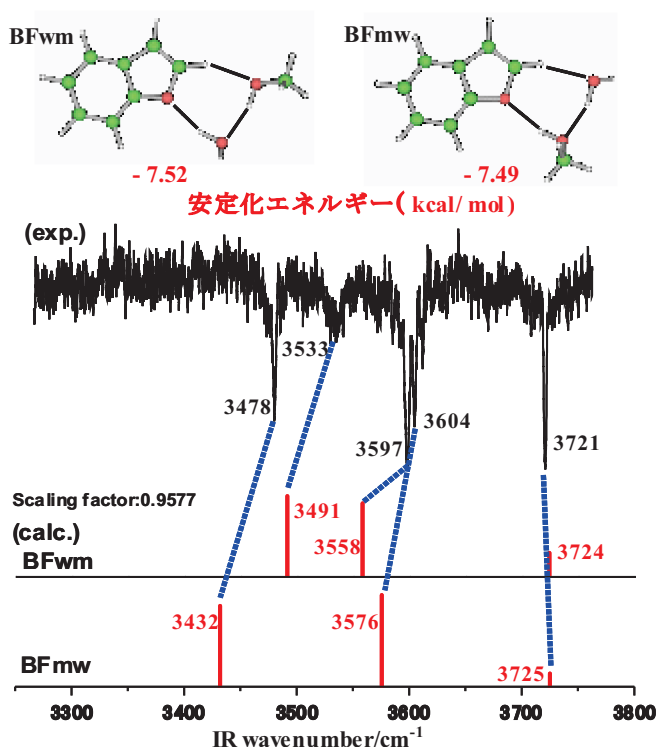


図 4: BF-MeOH- $\text{H}_2\text{O}$  1:1:1 クラスター ( $0-8\text{ cm}^{-1}$ ) の OH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル