

## 1P017

### 複素芳香族分子の溶媒和クラスタの構造と溶媒和によるアミノ基への寄与

(福岡大院理) 山田 勇治, 登 優友, 大長 繁幸, 鳥井 裕輔, 仁部 芳則

[序] 近年、生体関連分子に水などが溶媒和した比較的大きなサイズのクラスタの超音速ジェット分光が可能となり、広く研究が行われている。これらの大サイズクラスタの構造決定に関して、多くの研究では赤外スペクトルと量子化学計算との比較を用いているが、生体関連分子特有の flexibility による多くのコンフォーメーションの存在、かつ、赤外スペクトルに現れる様々なカップリングによる結合音バンドの存在のために、未だ複雑さは克服しきれていないのが現状である。我々は、これらの生体関連分子中にピリジンやピラジン骨格といった複素芳香環が多く含まれていることに着目し、様々な複素芳香族分子が水と水素結合を形成した水和クラスタの電子及び赤外スペクトルの測定を行い、クラスタ構造の決定やクラスタ形成による電子構造の変化、また、非調和相互作用などによる複雑な赤外スペクトルの解釈について研究を進めてきた。

本研究では、溶媒分子を水から同じプロトン性溶媒の代表でもあるメタノールに変化させ、水とは異なる水素結合をもつ複素芳香族分子クラスタについて赤外スペクトルを観測し、構造解析を行った。さらに、水(W)とメタノール(MeOH)において、水素結合の強さのわずかな違いや OH 振動が局在化している点などが振動スペクトルに与える影響に関して、水和クラスタとの比較を行いながら議論を進めた。複素芳香族分子としては、これまで我々が水和クラスタについて広く研究を行ってきた 3-アミノピリジン(3AP)、及びピリジン環中のパラ位の位置を窒素原子に置換したアミノピラジン(APz)を用いた。さらに、核酸塩基対モデルとして広範に研究が行われてきた 2-アミノピリジン(2AP)[1]についてもメタノールとのクラスタの赤外スペクトルを観測し、上記の分子との比較を行った。

[実験] サンプルホルダー内の 2AP、3AP、APz を約 70 度に加熱し、水またはメタノールを通した He 混合気体を背圧 3 atm で真空チャンバー内に噴出した。超音速ジェット中に生成した溶媒和クラスタに対し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを観測した。観測された各クラスタ由来のバンドに紫外光を固定し、蛍光検出赤外-紫外二重共鳴(IRdip)法により、クラスタ選別した赤外スペクトルを測定した。さらに、量子化学計算(B3LYP または MP2/6-311++G\*\*)を用い、安定化エネルギー及び赤外スペクトルを予想した。赤外スペクトルの再現に利用したスケールリングファクター(S.F.)は、単量体の NH<sub>2</sub> 伸縮振動バンドを最も再現する値を用いた。計算から得られた分光学的データと比較することで、クラスタ構造の決定及び赤外スペクトルの解釈を行った。

[結果と考察] 図 1 に 3AP 単量体及び溶媒和クラスタの IRdip スペクトルを示す。挿入図の棒線は、量子化学計算(B3LYP/6-311++G\*\*)から予想されたスペクトルである。単量体には NH<sub>2</sub> 対称伸縮振動及び非対称伸縮振動がそれぞれ 3421、3510 cm<sup>-1</sup> に観測される。この NH<sub>2</sub> 伸縮振動は、水及びメタノールとの溶媒和クラスタでは、ともにわずかに(約 8 cm<sup>-1</sup>)高波数シフトしている。これらのバンドが低波数シフトしていないことから、アミノ基は水素結合していない図中のような

構造であることが予想される。アミノ基が水素結合に全く関与していないにも関わらず、NH<sub>2</sub>伸縮振動が高波数シフトしていることは、水素結合のアクセプターである窒素原子上の非結合性軌道と環上のπ共役の間の相互作用によって、アミノ基上の共役に影響が及ぼされたためと説明できる。

また、図 1(b)には、3584 cm<sup>-1</sup>に計算では再現できないバンドが観測された。同様なバンドは図 1(c)においても、ほぼ同じ位置に観測された。これらのバンドの出現の原因として、フェルミ共鳴または分子間振動との結合音が考えられる。

非調和相互作用に由来するこれらの複数のバンドについて調べるために、メチル基のCH<sub>3</sub>をCD<sub>3</sub>に重水素置換した MeOH-d<sub>3</sub> との水素結合クラスターの赤外スペクトルを図 2 に示す。MeOH-d<sub>3</sub> においても、ほぼ同じ位置にバンドが 5 本現れた。図中に、計算からは予想されない 2 本のバンドの位置を、上記の非調和相互作用の主たる原因として予想される水素結合した MeOH の OH 伸縮振動バンドからのシフト数で表した。これらの数値は重水素化によってわずかに減少している。ここで、計算から得られた分子間振動数(S.F. = 0.9576)は、面外ねじれ振動が 22.6 20.1 cm<sup>-1</sup>、分子間伸縮振動が 156.5 151.5 cm<sup>-1</sup>と重水素置換においてわずかに低波数シフトする。これらは、実験値の OH 伸縮振動バンドからのシフト値を十分再現する値となっている。一方、フェルミ共鳴については、OH 振動と相互作用する振動モードの多くはメタノール分子内振動を含む結合音であると考えられる。これらの振動モードは、メチル基の重水素化による振動数変化が大きく、赤外スペクトルの様相を大きく変えると予想される。これらの理由からフェルミ共鳴では実験結果を説明できず、スペクトル上に現れたバンドは OH 伸縮振動と分子間振動との結合音と結論される。

#### [参考文献]

[1] R. H. Wu, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 515 (2009).

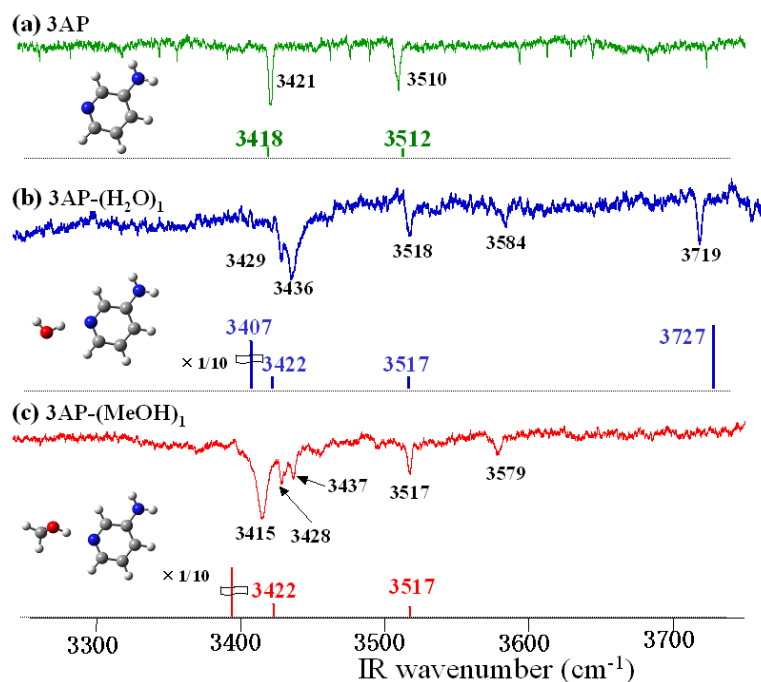


図 1 (a)3AP, (b)3AP-W<sub>1</sub> 及び(c)3AP-(MeOH)<sub>1</sub> の IR dip スペクトルと量子化学計算(B3LYP/6-311+G\*\*)から得られた結果(S.F. = 0.9576)

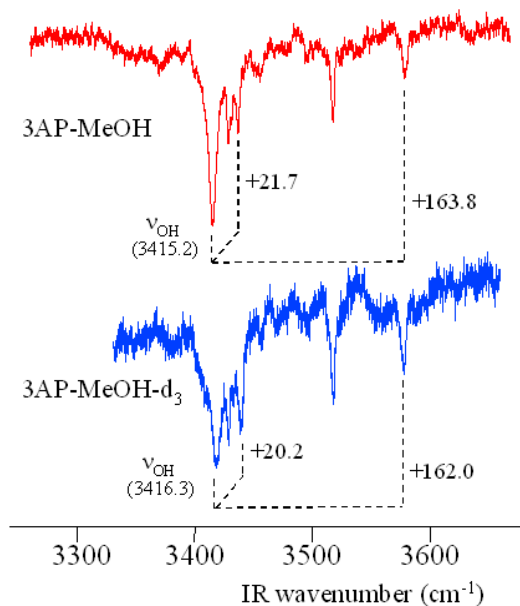


図 2 3AP-(MeOH)<sub>1</sub> 及び<sup>-</sup>(MeOH-d<sub>3</sub>)<sub>1</sub> の赤外スペクトル