

## 2A14

ピロール類分子の自己集合体及び二成分クラスターにおける NH- $\pi$  型水素結合  
(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、本間健二

【緒言】近年、芳香族  $\pi$  電子が関与している比較的弱い分子間相互作用が注目されている。中でも X-H... $\pi$  型の水素結合は一般的に T-stacking と呼ばれ、ベンゼンの 2 量体形成からタンパク質フォールディングにおける疎水性相互作用まで、大小様々な分子スケールの領域で研究が進められている[1,2]。ピロール (Py) は NH 基を持つ複素環芳香族分子であり、その集合体 (クラスター) は N-H... $\pi$  型水素結合による T-stacking を理解する上での最適なモデル系である。これまでにマイクロ波・赤外分光や高精度理論計算により、主に 2~4 量体について、分子間配向や相互作用エネルギー、また振動状態が詳細に解明されてきた[3,4]。しかし、N-H... $\pi$  型水素結合をより幅広い視野で理解するには、Py のみを研究対象とするだけでは不十分であり、例えば Py に置換基を導入した類似分子による結果との比較検討が必要である。そこで本研究では、Py とこれにメチル基を置換した 2,5-ジメチルピロール (DMPy) を研究対象として、これらの自己集合及び二成分クラスターの水素結合構造を、赤外吸収分光と密度汎関数理論により解明する。DMPy のメチル基は NH 基に隣接しているため、水素結合形成における分子間反発効果が期待される。また、メチル基は電子供与性を持つため Py の  $\pi$  電子分布増大が予想され、水素結合受容体としての能力が Py よりも増強することが期待される。反発効果については自己集合クラスターの、 $\pi$  電子増大効果については二成分クラスターの NH 伸縮振動の観測と計算を通して検証する[5]。

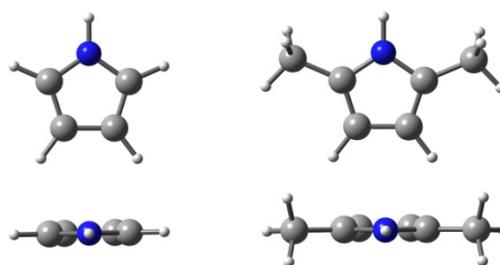


図 1. Py、DMPy の分子構造

【研究手法】自己集合及び二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py (6 Torr) 及び DMPy (4 Torr) の蒸気をヘリウム (2 atm) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。パルスノズルの形状は円形型 ( $\phi 2$  mm) とスリット型 ( $10 \times 0.1$  mm<sup>2</sup>) の 2 種類を用いた。赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2 枚の高反射率凹面鏡 ( $R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$ ) を 60 cm 間隔で真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。キャビティ軸の位置はパルスノズルの先端から 10 mm 下流とした。差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザー ( $2.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、分解能  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) をキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出して赤外スペクトルの測定を行った。自己集合及び二成分クラスターの最適化構造、基準振動数、及び相互作用エネルギーは、M06-2X/6-311++G(d,p)により計算された。

【結果と考察】図 2(a), (b)に Py 及び DMPy 自己集合クラスター ((Py)<sub>n</sub>, (DMPy)<sub>m</sub>) の赤外スペクトルを示す。(Py)<sub>n</sub> のスペクトルには 4 本のバンドが観測され、バンド強度の Py/He 混合ガス濃度依存性により、高波数側から順に  $n = 1 \sim 4$  の NH 伸縮振動と既に帰属されている[4]。一方、(DMPy)<sub>m</sub> のスペクトルには  $3505 \text{ cm}^{-1}$  に単量体の NH 振動が観測され、更にその低波数側  $3350 \sim 3420 \text{ cm}^{-1}$  に 3 本のシャープなバンドが観測された。(Py)<sub>n</sub> のスペクトルと比較すると、

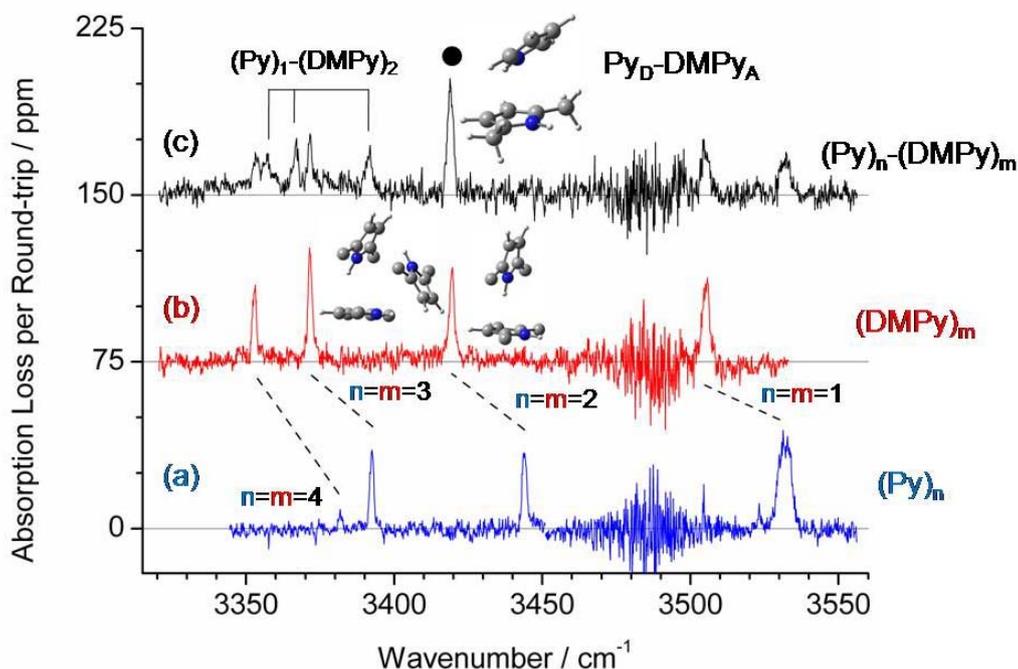


図 2. Py、DMPy 自己集合クラスター (a、b)、及び二成分クラスター (c) の赤外スペクトル

全体が約  $25\text{cm}^{-1}$  低波数シフトしている以外はスペクトル構造が大変類似していることから、 $(\text{Py})_n$  と同様に高波数側から単量体～4 量体の NH 振動と帰属した。更に、最適化構造と基準振動の計算を行うことにより、 $(\text{DMPy})_m$  は  $\text{NH}\dots\pi$  型水素結合により形成され、 $(\text{DMPy})_2$  は  $C_s$  対称性の T 字型、 $(\text{DMPy})_{3,4}$  は各々  $C_{3h}$ 、 $C_{4h}$  対称性の環状型構造を有することが明らかとなり、 $(\text{Py})_n$  のスペクトル構造との比較による帰属を確認した。これらの構造は  $(\text{Py})_n$  のものと類似であるが、 $(\text{DMPy})_3$  の  $\text{NH}\dots\pi$  平面距離において顕著なメチル基導入効果が現れた。即ち、 $(\text{Py})_3$  の  $2.20\text{\AA}$  に対して  $(\text{DMPy})_3$  では  $2.43\text{\AA}$  と大きく分子間距離が増大し、メチル基による反発が強いことを示している。この反発効果は、 $(\text{DMPy})_2$  の分子間角度が  $84^\circ$  と垂直に近く、 $(\text{Py})_2$  の  $45^\circ$  よりも大きいことから支持される[5]。

図 2(c)に Py、DMPy 混合ガスから生成された二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。 $3419\text{ cm}^{-1}$  及び  $3355\sim 3395\text{ cm}^{-1}$  に二成分クラスターに由来する NH 伸縮振動が観測された。クラスター生成条件 (ガス濃度、ノズル形状) をパラメータとした解析から、 $3419\text{ cm}^{-1}$  を 2 量体 (図 2(c)の●)、 $3355\sim 3395\text{ cm}^{-1}$  を 3 量体のバンドと帰属した。2 量体には、Py 及び DMPy が各々水素結合供与体 (D)、受容体 (A) となるもの ( $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$ ) と、その逆の組合せ ( $\text{Py}_A\text{-DMPy}_D$ ) の 2 種類が存在する。双方の基準振動計算を行った結果、 $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  の方が実測の振動数を良く再現した。また、相互作用エネルギーは  $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  の方が  $\text{Py}_A\text{-DMPy}_D$  よりも  $7\text{ kJ/mol}$  だけ安定であり、振動数の再現による帰属を支持している。 $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$  と  $(\text{Py})_2$  の水素結合 NH 振動に着目すると、Py 単量体 ( $3531\text{ cm}^{-1}$ ) から各々  $112$ 、 $87\text{ cm}^{-1}$  だけ低波数シフトしていることがわかる。これは、Py 骨格へのメチル基導入による  $\pi$  電子分布増大により、水素結合受容体としての能力が DMPy において増強したことを示している。

【参考文献】[1] Henson *et al.* *J. Chem. Phys.* **97**, 2189 (1992). [2] Meyer *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1210 (2003). [3] Columberg & Bauder, *J. Chem. Phys.* **106**, 504 (1997). [4] Matsumoto & Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007). [5] Matsumoto & Honma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press.