

## 三次元水素結合受容体による Fish-Bite 構造形成：

## ピロール二成分クラスターの赤外分光

(兵庫県大院物質) 松本剛昭、村上直、本間健二

**Fish-Bite structure formed by 3-D hydrogen-bond acceptor:****IR spectroscopy of pyrrole binary clusters**(Univ. Hyogo) Yoshiteru Matsumoto, Sunao Murakami, and Kenji Honma

【諸言】芳香族 $\pi$ 電子が関与する水素結合は、生体内における柔軟性に富んだ分子間相互作用を担うものとして、近年その重要性が注目されている。ピロール (Py) は NH 基を持つ芳香族分子であり、その集合体 (クラスター) は N-H... $\pi$ 水素結合を理解する上で最適なモデルである。Fig. 1(a)に示す 3 量体は対称性の良い環状構造を形成し、共同効果により水素結合が増強される典型的な系の一つである[1]。しかし、ここで見られるような閉環構造は、従来研究されてきた数多のクラスターと実は何ら変わらない。より新規な N-H... $\pi$ 水素結合を探索、議論するには、Py 集合体だけではなく、Py 類似分子との二成分クラスターを対象として構造解明を行うことが一つの方法であろう。例えば、Fig. 1(b)に示す N-メチルピロール (NMPy) は水素結合供与体を持っていないため、仮に 1 つの Py に 2 つの NMPy が配向する場合、その水素結合構造を想像することは Py の 3 量体ほど簡単ではない。しかし、 $\pi$ 電子は柔軟性をもち合わせた受容体であるので、従来では考えられなかった水素結合様式を示す可能性が多いにある。そこで本研究では、Py-NMPy 二成分クラスターを研究対象として、N-H... $\pi$ 水素結合構造の解明を赤外分光と密度汎関数理論 (DFT) により解明する。特に、Py<sub>1</sub>-NMPy<sub>2</sub> クラスターにおいてこれまでに例のない特異的水素結合を見出したので、これを報告する[2]。

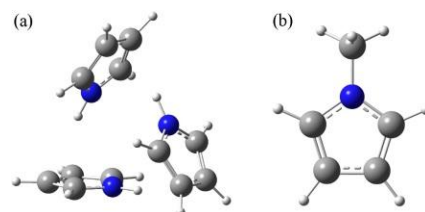


Fig. 1. (a) pyrrole trimer, (b) N-methylpyrrole

【研究手法】 Py-NMPy 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 及び NMPy の蒸気を He (2 atm) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空中に噴出した。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で形成された光学キャビティの一端から赤外レーザーを導入し、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を測定した。二成分クラスターの最適化構造、振動数、及び結合エネルギーは、M06-2X/6-311++G(d,p)により計算された。自然結合軌道(NBO)解析による donor-acceptor 相互作用も同様の DFT により計算された[3]。

【結果と考察】 Fig. 2(a)に Py 自己集合体の赤外スペクトルを示す。観測された 4 本のバンドは、高波数側から順に単量体~4 量体の NH 伸縮振動と既に帰属されている[1]。Fig. 2(b)~(f)に Py-NMPy 二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。これらは混合ガス中の NMPy 蒸気圧を 6 から 10 Torr まで段階的に増加させて測定されたものである。3370 ~ 3450 cm<sup>-1</sup>の領域に、Py 自己集合体とは異なる振動数のバンドが多数観測され、Py-NMPy 二成分クラスターの NH 伸縮振動と帰属された。ここでは、3437, 3403, 3388, 3374 cm<sup>-1</sup>の 4 つのバンドに着目する。

3437, 3374  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを見ると、前者は NMPy 蒸気圧に関わらず強度が $\sim 40$  ppm と一定であるのに対し、後者は蒸気圧増加に伴い  $10 \rightarrow 30$  ppm と強度増大しているのがわかる。また、二つのバンド強度の Py 蒸気圧依存を測定すると、双方共に強度変化を示さなかった。以上より、3437, 3374  $\text{cm}^{-1}$  を各々  $\text{Py}_1\text{-NMPy}_1$ 、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$  クラスタに由来する NH 振動と帰属した。一方、同様の蒸気圧依存測定を 3403, 3388  $\text{cm}^{-1}$  のバンドに適用した結果、これらが  $\text{Py}_2\text{-NMPy}_1$  クラスタに由来する2つのNH振動と帰属されることがわかった。

Fig. 3(a), (b)に、DFT 計算により得られた  $\text{Py}_1\text{-NMPy}_1$ 、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$  クラスタの最安定構造を示す。(a)の L-shape、(b)の Cyclic 構造における NH 振動数は実測の振動数をよく再現しており、確かにこれらの構造が形成されていると結論した。図 3(c), (d)に、DFT 計算による  $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$  クラスタの構造異性体を示す。(c)は反平行に配置した NMPy の 2 量体に Py が N-H... $\pi$ 水素結合した L-shape 構造である。計算による NH 振動 ( $3443 \text{ cm}^{-1}$ ) は実測の  $3374 \text{ cm}^{-1}$

とは大きく異なるため、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$  は L-shape 構造ではないと結論した。一方(d)は、Py の NH 基が二つの NMPy の  $\pi$ 電子雲と水素結合した構造であり、計算による NH 振動数 ( $3366 \text{ cm}^{-1}$ ) は実測の振動数を極めてよく再現している。従って、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$  クラスタは Fig. 3(d)に示した構造を有すると結論し、その形状から Fish-Bite 構造 (魚の餌食い構造) と名付けた。この構造では供与体である NH 基が、三次元に非局在化する  $\pi$ 電子雲で形成される受容体に取り囲まれるという、極めて特異的な水素結合構造であることが見て取れる。

講演では、Fish-Bite 構造の安定化には水素結合だけでなく双極子相互作用も重要な役割を果たしていることを、(1) NH 振動のシフト量と赤外強度の相関、(2) NBO 解析による donor-acceptor 相互作用を軸にして述べる。

【参考文献】 [1] Matsumoto & Honma, JCP, 127, 184310 (2007). [2] Matsumoto, Murakami & Honma, JCP, in press (2012). [3] Weinhold & Landis, Valency and Bonding (Cambridge University Press 2005).

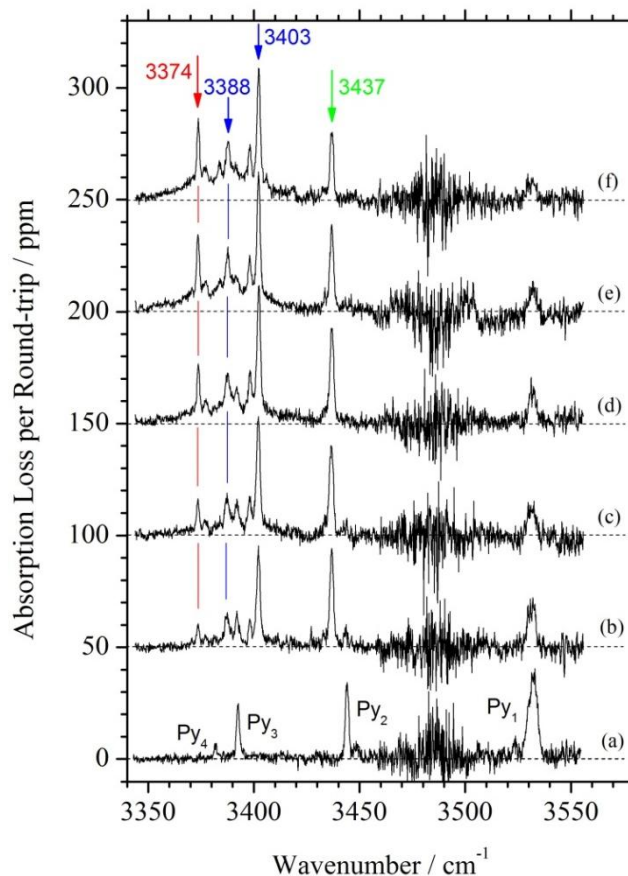


Fig. 2. IR spectra of (a) Py self-aggregate clusters and (b) ~ (f) Py-NMPy binary clusters

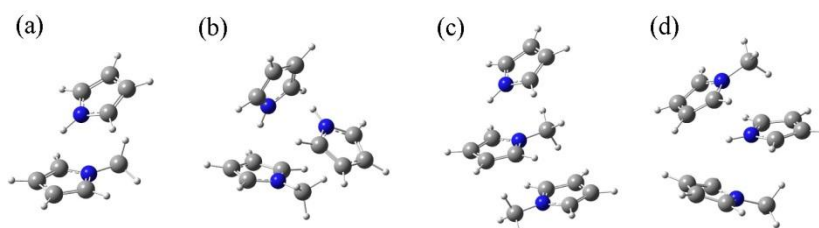


Fig. 3. Optimized structures of Py-NMPy binary clusters by DFT. (a) L-shape, (b) Cyclic, (c) L-shape, (d) Fish-Bite.