

## 2A04

### 三次元受容体による $\pi$ 水素結合構造の解明：ピロール二成分クラスターの赤外分光

(兵庫県立大院・物質) ○村上直、松本剛昭、本間健二

#### Study of the $\pi$ hydrogen-bonded structure by 3-dimensional acceptor: IR spectroscopy of pyrrole binary cluster

(Univ. of Hyogo) ○Sunao Murakami, Matsumoto Yoshiteru, Honma Kenji

【序】芳香環に広く非局在化した $\pi$ 電子雲が水素結合受容体として働く $\pi$ 水素結合は、柔軟性に富んだ分子間相互作用である。その柔軟性という特徴から、 $\pi$ 水素結合構造には、従来の $\pi$ 水素結合型とは異なる新規構造の可能性が秘められている。そして、我々は最近、1つの水素結合供与体を2つの $\pi$ 電子雲が取り囲む、いわゆる三次元受容体による $\pi$ 水素結合を気相クラスターに見出した。NH基を持つ五員環芳香族分子のピロール(Py)と $\pi$ 電子雲のみ持つN-メチルピロール(NMPy)の二成分クラスターのNH伸縮振動を観測し、密度汎関数理論(DFT)による解析を行った結果、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスターは、Fig.1に示すように、三次元受容体による $\pi$ 水素結合を形成することがわかった。この構造は、中央に位置するPyのNH基を2つのNMPyで捕食しているような形状に見えることから、我々はFish-Bite構造と名付けた[1]。

本研究では、受容体をN-エチルピロール(NEPy)とした二成分クラスターを新たに適用して、三次元受容体による $\pi$ 水素結合の理解を更に深めることを目的とした。ここでは、エチル基の導入による2つの効果、即ち、電子供与性による $\pi$ 電子密度の増加とそれに応じた水素結合増強、そして、立体配置の相違による構造異性体の存在について議論する。

【実験】PyとNEPyの二成分クラスターは超音速ジェット法を用いて生成した。その二成分クラスターのNH伸縮振動を赤外キャビティリングダウン分光法より観測を行った。また、DFT計算(M06-2X/6-311++G(d,p))を行い、クラスターの最適化構造、NH伸縮振動数を実測値と比較することで構造決定を行った。その際、計算結果の補正にPy単量体と一致するscaling factor (0.9507)を用いた。

【結果と考察】Fig.2にPy-NEPy二成分クラスター及び比較のためのPy自己集合体の吸収スペクトルを示す。Fig.2(a)に示されたスペクトルは既に高波数側から、単量体、二量体、三量体、四量体と帰属されている[2]。Fig.2(b)に示したPy-NEPy二成分クラスターの赤外スペクトルには新た

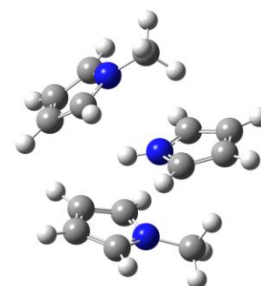


Fig.1 Fish-Bite 構造

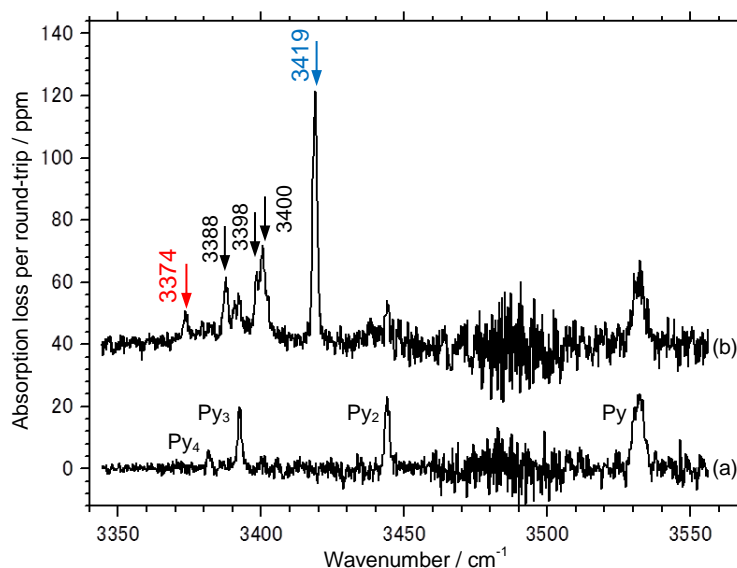


Fig.2 (a)Py 自己集合体、(b)Py-NEPy 二成分クラスターの赤外吸スペクトル

に5つのNH伸縮振動が観測された。これらのうち、ここでは、 $3419\text{cm}^{-1}$ と $3374\text{cm}^{-1}$ のバンドに注目する。各々のNH振動のクラスターサイズを決定するために、Py及びNEPyの蒸気圧依存を測定した。結果、前者がPy<sub>1</sub>-NEPy<sub>1</sub>クラスター、後者がPy<sub>1</sub>-NEPy<sub>2</sub>クラスターであることがわかった。DFT計算によるPy<sub>1</sub>-NEPy<sub>1</sub>クラスターの最適化構造として、PyがNEPyのエチル基側に水素結合している垂直型(⊥型、Fig.3(a))と、これとは逆側に水素結合している平行型(//型、Fig.3.(b))の2つの異性体を得られた。これらの異性体の結合エネルギーを比較すると、⊥型の方が7kJ/molだけ安定であることがわかった。一方、これら2つの構造のNH振動数を実測のものと比較すると $20\sim 25\text{cm}^{-1}$ の大きな差が見られた。

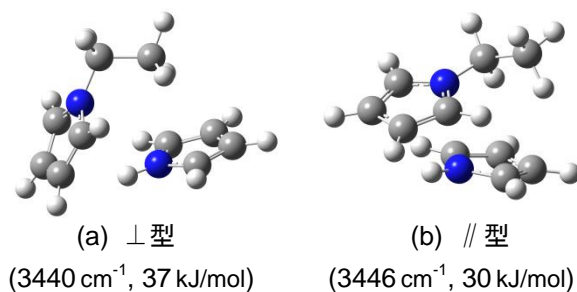


Fig.3 Py<sub>1</sub>-NEPy<sub>1</sub> クラスターの最適化構造

これは、今回用いたDFT計算レベルをPy-NEPyの系に適用した場合、振動数を過大評価してしまうため、振動数の再現性だけで構造決定を行うのが難しいことを示している。以上より、ここでは、結合エネルギーに基づき、Py<sub>1</sub>-NEPy<sub>1</sub>クラスターは⊥型であると結論した。

Fig.4に、Py<sub>1</sub>-NEPy<sub>2</sub>クラスターの最適化構造を示す。Py-NMPyと同様にFish-Bite構造が最安定であり、更にエチル基の配向に応じた3つの異性体⊥-⊥、// - //、⊥ - //を得られた。

これらのNH振動数を実測のものと比較すると、⊥-⊥、⊥-//は高波数側、// - //は低波数側に計算された。先述のように、今回の計算では振動数を過大評価する傾向があるので、// - //は除外される。これは結合エネルギーが⊥-⊥と

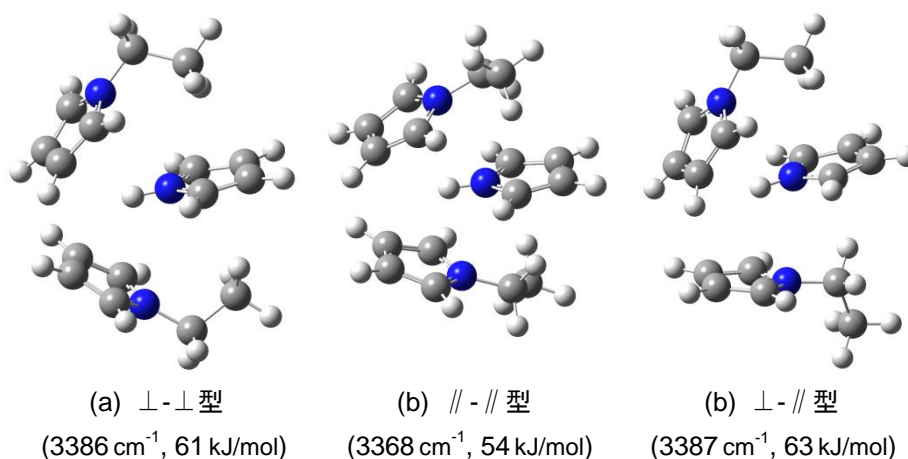


Fig.3 Py<sub>1</sub>-NEPy<sub>2</sub> クラスターの最適化構造

⊥-//より10kJ/mol程小さいことから支持される。以上より、Py<sub>1</sub>-NEPy<sub>2</sub>クラスターの構造は⊥-⊥または⊥-//の⊥型を含むFish-Biteであると結論した。⊥-⊥と⊥-//のどちらの構造であるのか、現在、高精度の理論計算により検討中である。

講演では、ここで議論を行わなかったバンドを含む各クラスターの詳細な構造決定についても議論をする予定である。

[1]Y. Matsumoto, S. Murakami and K. Honma, J. Chem. Phys, 137, 074307 (2012)

[2]Y. Matsumoto and K. Honma, J. Chem. Phys, 127, 184310 (2007)