

3-アミノピリジン溶媒和クラスターの水素結合形成による 分子内相互作用への影響に関する研究

福岡大院理

小川 真央, ○山田 勇治, 仁部 芳則

Influence of Hydrogen-Bond Formation upon Intramolecular Interaction in Solvated 3-Aminopyridine Clusters

Mao Ogawa, ○Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

【Abstract】 3-aminopyridine (3AP) is one of the most typical and the simplest molecule in the pyridine derivatives as a biologically-relevant molecular model. We have measured the S_1 - S_0 electronic spectrum of solvated 3-AP clusters with water-methanol mixed solvents in supersonic jets by means of laser-induced fluorescence spectroscopy. As a result, a newly appearing peak is observed between the origin bands of 3AP- S ($S = \text{H}_2\text{O}$ or MeOH) 1:2 clusters. We obtained IR-UV double resonance spectra of 3AP-(MeOH)₁(H₂O)₁ in the CH/OH stretching vibrational region by fixing the probe UV frequency to the peak. The result that different IR spectra were obtained by slightly changing the probe frequency suggests that two electronic transitions derived from two different isomers overlap accidentally. Furthermore, 3AP-(H₂O) _{n} ($n = 1$ -4) clusters show that the increasing solvent number has an influence on amino group far from hydrogen-bonding acceptor site.

【序】 水素結合の研究は、DNA の二重らせん構造のような生体内分子構造を議論する上で重要な情報が得られるものと期待されてきた。当研究室では、ピリジン誘導体とプロトン性溶媒との間に形成される水素結合について分光研究を行い、これまでに、3-アミノピリジン(3AP)の水またはメタノール溶媒和クラスターは3AP-水 1:2 クラスター(W2)と3AP-メタノール 1:2 クラスター(M2)共にピリジン環の N 原子から 2 位の CH 基へと溶媒分子が環状に水素結合を形成することが分かっている[1]。

そこで本研究では、超音速ジェット中での 3AP-(水-メタノール)混合クラスターの溶媒和構造を検討した。一般に水素結合の形態を観測する際には、赤外または Raman スペクトルの OH 伸縮振動領域が利用されるが、本研究ではメタノールの CH 伸縮振動に着目した。水素結合を形成したメタノールは、水素結合様式に従い CH 伸縮振動数のシフトを示す。このことを利用して 3AP-(水-メタノール) 混合クラスターについて、溶媒和構造の検討を行った。さらに、ピリジン環上の窒素原子が水素結合を形成する場合、水素結合と直接関与していないアミノ基の構造変化が観測されたので並べて報告する。

【実験】 加熱した 3AP を、水-メタノール混合溶媒(室温)と共に背圧約 3 atm の He キャリアーガスを用いて超音速ジェットとして噴出し、チャンバー内で極低温に冷却した(超音速ジェット法)。ここで波長可変の紫外レーザーを掃引し、電子遷移による蛍光を検出することで電子スペクトルを測定した(LIF 法)。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度に合わせて紫外レーザー波長を固定し、紫外レーザーより先に波長可変の赤外レーザーを掃引することで赤外スペクトルを測定した(IR-UV 二重共鳴分光法)。LIF スペクトルの異性体選別のために、赤外スペクトルに現れた特定のバ

ンドに赤外光を固定した状態で、紫外スペクトルを測定した(IR-UV Hole-burning 分光法)。更に、理論的なアプローチとして量子化学計算(密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p), Møller-Plesset 摂動法 MP2/6-311++G(d,p))を利用した構造最適化と振動数計算を行い、観測結果と比較した。

【結果・考察】3AP-(水-メタノール)混合クラスターの LIF スペクトルを観測した結果、W2 と M2 の間に 1 本の新たなピークが得られた(Fig.1)。このピークの位置から 3AP-(MeOH)₁(H₂O)₁ (≡ 3AP-M1W1)に予想される。しかしながら、このピークに probe 波長を固定して得られた OH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルだけでは、複数の異性体の混在やフェルミ共鳴による複雑な振動構造の可能性を区別できなかった。

そこで、Fig. 1 の挿入図に示すように、同じピークに対してわずかにずらした波長(A, B, C)を probe 波長として、FDIR スペクトルの CH 伸縮振動領域を観測した(Fig. 2)。図の下部に示したスティックスペクトルは、量子化学計算(B3LYP/6-311++G(d,p) レベル)により得られた、異性体 WM と MW の振動スペクトルである。WM は、3AP のピリジン環の N 原子と水が水素結合を形成しその第 2 溶媒和圏にメタノールが溶媒和する構造に対し、MW はメタノールが N 原子と水素結合を形成する構造をとる。さらに、メタノールの OH 基に対して *anti* の位置の CH 伸縮振動(ν_2 , 図中の丸で囲った局所的な CH 伸縮振動)が、WM と MW でわずかに異なることが計算結果から明らかになった。実測スペクトルでは、 ν_2 に帰属される Dip が 2980 cm⁻¹ 付近に 2 つに割れて現れ、更に A から C へと probe 波長を低波数側へ変化させるにつれて、割れている Dip の低波数側の相対強度が大きくなった。これらのことから、3AP-M1W1 は、2 種の構造異性体(WM, MW)が存在し、電子遷移がほとんど同じであることにより、電子スペクトル上には 1 つの

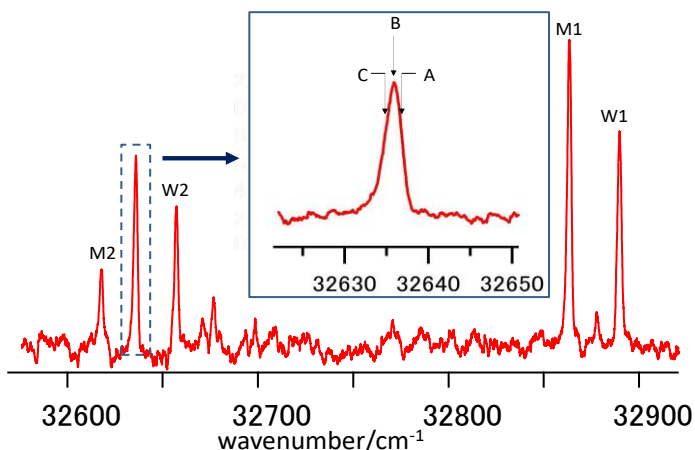


Fig. 1. LIF spectrum of 3AP-water-methanol mixed clusters.

バンドとして現れたと結論できた。

さらに、ピリジン環と溶媒分子間での水素結合の形成に伴って、NH₂ 伸縮振動バンドの blue-shift が観測された。この詳細は討論会当日に報告する予定である。

【参考文献】 [1] Y. Yamada *et al.* *J. Phys. Chem. A* **116**, 9271 (2012).

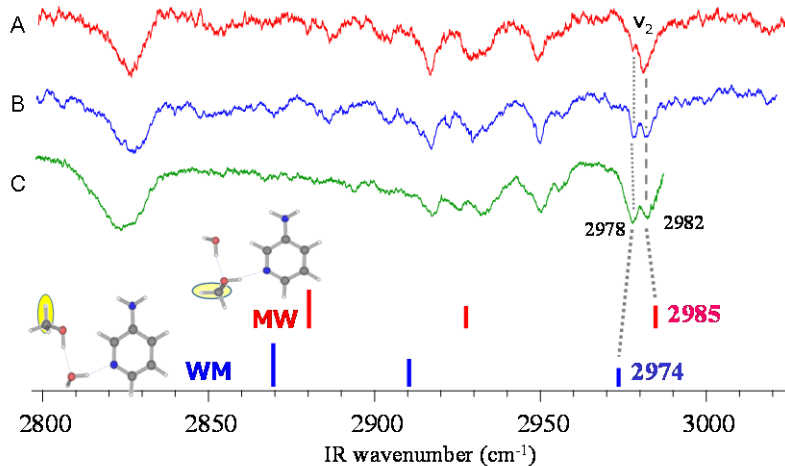


Fig. 2. IR spectra obtained by fixing the probe UV laser to slightly different frequencies around M1W1 peak (A,B,C). The underlying stick diagrams are the calculated vibrational spectra of two isomers, WM and MW.