

## 赤外分光法によるピロール-酸化プロピレンクラスターの キラル選択性の研究

<sup>1</sup>静岡大院総合, <sup>2</sup>静大理  
○櫻井研人<sup>1</sup>, 松本剛昭<sup>2</sup>,

### Study on chiral selectivity of pyrrole-propylene oxide clusters by IR spectroscopy

○Kento Sakurai<sup>1</sup>, Yoshiteru Mastsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Integrated Science and Technology,  
Shizuoka University, Shizuoka, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

**【Abstract】** In this study, we observed the NH stretching vibrations of jet-cooled Py-Po clusters by cavity ringdown spectroscopy, and analyzed global minimum structures and vibrational frequencies by DFT calculation. Po is a cyclic ether and one of the smallest chiral molecules. Since the homo- and hetero-dimers of Po have almost the same energies, they have no chiral selectivity. The aim of this study is to observe chiral selectivity between Po dimers by introducing Py that provides strong hydrogen bond. In the IR spectra, the absorption bands at 3250 ~ 3450 cm<sup>-1</sup> are observed. These bands are due to Py-Po 1-1 and 1-2 clusters. We will focus on 1-2 clusters, which are the smallest unit with chiral selectivity.

**【序】** キラル分子が凝集するとき、片方のエナンチオマーのみが集まる場合と、ラセミ体として集まる場合があり、どちらがより安定であるかはその分子のキラル選択性で決まる。この性質は生物学や医学などの分野で常に大きい関心が寄せられている。一方、我々が興味を持っているのはより小数の分子が集合しているクラスターのものである。酸化プロピレン（以下 Po と略す）は S 体と R 体をもつ最小のキラル分子である。Xu らによれば、Po の 2 量体には S-S のようなホモ型と S-R のようなヘテロ型の 2 種類があり、これらは同程度のエネルギーをもつためキラル選択性はほとんどない[1]。理由として、2 量体には一般的な水素結合よりも弱く、ファンデルワールス力のように相互作用が等方的である C-H...O 水素結合しかないため、ホモ型とヘテロ型に差が生じにくいことが考えられる。一方、この 2 量体に強い水素結合をもたらす分子を導入すれば、Po 分子間で配向変化が起こることにより、水素結合に方向性が現れると考えられる。その結果、ホモ型とヘテロ型の間で有意な差が生まれ、キラル選択性の発現が期待される。これを検証するために、本研究では水素結合を担う分子としてピロール（以下 Py と略す）を用い、Py-Po クラスターの赤外吸収スペクトルの測定と密度汎関数法による理論計算を行った。

**【方法 (実験・理論)】** Py-Po クラスターは超音速ジェット法により生成した。クラスターサイズの分布は試料の Py と Po の温度を変えることで蒸気圧を変化させて調整した。さらに、Po の試料はラセミ体のもので純粋な S 体のもので使い分けることで、ホモ型とヘテロ型のクラスターができる条件とホモ型のクラスターのみができる条件を設定した。Py の NH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルはキャビティリングダウン分光法を用いて測定した。

クラスターの安定構造と NH 伸縮振動数の密度汎関数計算は Gaussian09 を用いて行った。汎関数および基底関数は M06-2X/6-311++(d, p)を用いた。

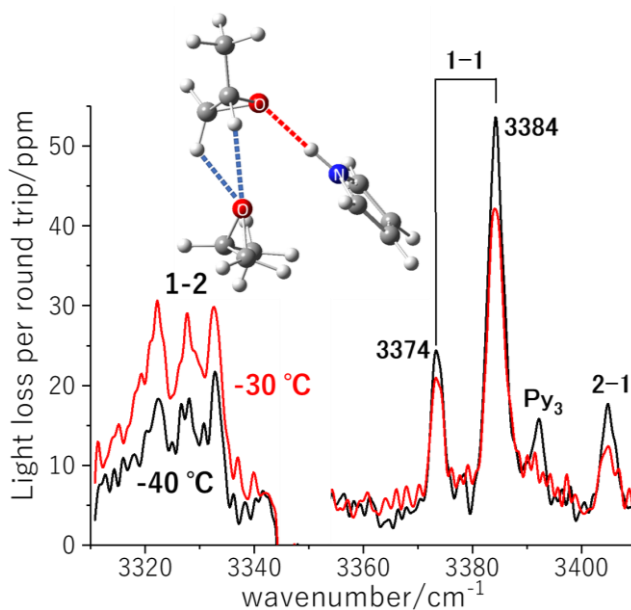
**【結果・考察】** Fig.1 に Py-Po クラスターの赤外スペクトルを示す。2 つのスペクトルは Py 試料の温度を 0 °C に固定して、Po の温度を -40 °C と -30 °C に変化させて測定したものである。3374 と 3384  $\text{cm}^{-1}$  は、Po 試料の温度を増加させたとき強度が減少していることと、その減少の割合が互いに似ていることから 1-1 クラスターの 2 つの異性体であると帰属した。一方、3310 ~ 3340  $\text{cm}^{-1}$  に観測される複数のバンドは、Po 試料の温度の増加に伴い強度が増加していることと、その強度の増加が互いに同程度であることから、1-2 クラスターの異性体のバンドが重なったのもであると帰属した。理論計算により予測された 1-2 クラスターの安定構造のうち 1 つを Fig.1 に示す。2 つの C-H $\cdots$ O 水素結合と 1 つの N-H $\cdots$ O 水素結合が存在することが分かる。他の異性体は Po のメチル基の配向が異なるものである。

Fig.2 は 1-2 クラスターの振動数領域を拡大したものである。バンドが複数重なりあっているので、ガウス関数によるピークフィットを行い、バンドの分離を行った。(a)のスペクトルは S 体みの Po 試料と Py で生成されたクラスターによるものであり、観測された 4 つのバンドは全てホモ型 (1-2 (S-S)) と帰属される。一方、(b)は Po 試料をラセミ体 (R : S = 50 : 50) に変えることで観測されたスペクトルである。(a)には存在しないバンドが観測されており、これらはヘテロ型に由来するものである。(a)で得られた 4 つのガウス関数 (赤線) も使用してスペクトルのフィッティングを行ったところ、ヘテロ型のバンド (青線) が得られた。

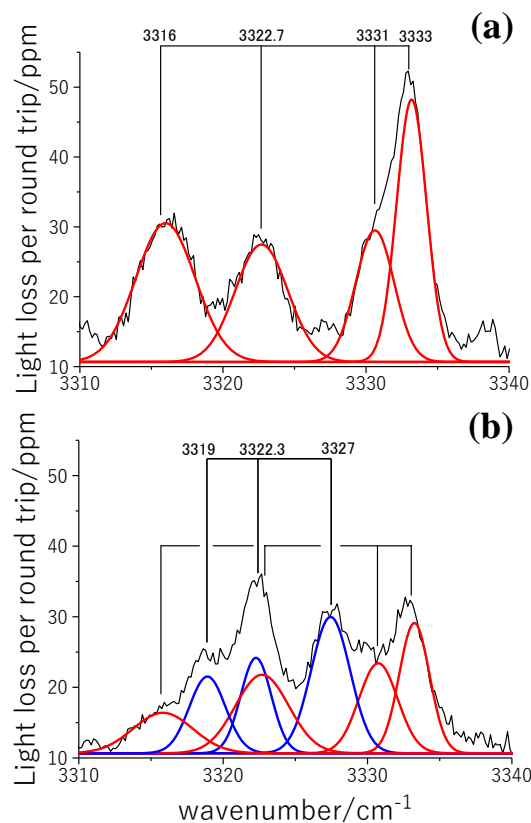
ピークが観測されたバンドの強度はクラスターの赤外強度と数密度の積に比例する。1-2 クラスターはどの異性体でも赤外強度は互いに同程度であることを理論計算により確認しているため、バンドの積分強度からホモ型とヘテロ型の分布比を概算できる。(b)のスペクトルを用いて解析を行うと、ホモ型の積分強度の合計はヘテロ型のものよりも約 1.3 倍だけ大きかった。これはホモ型の方がヘテロ型より生成量が多いことを示しており、S-S 間のキラル選択性が R-S 間よりも高いと結論した。

**【参考文献】**

[1] Zheng Su, Nicole Borho, and Yunjie Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17126.



**Fig. 1.** IR spectra of Py-Po clusters.



**Fig. 2.** IR spectra of (a) homo type (b) homo- and hetero-types of Py<sub>1</sub>-Po<sub>2</sub> clusters.