

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- π 型水素結合構造

(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、本間健二

NH- π H-bonded structures for self-aggregate and binary clusters of Pyrrole and its derivative

(Dep. Material Science, Univ. Hyogo) Yoshiteru Matsumoto and Kenji Honma

NH- π H-bonded structures were studied by applying IR cavity ringdown spectroscopy and density functional theory calculations to binary clusters of pyrrole (Py) and 2,5-dimethylpyrrole (DMPy) as well as their self-aggregates. Both self-aggregate and binary clusters of Py and DMPy were found to form the T-shape and closed-cyclic structures in dimer and trimer, respectively. For the binary dimer, the only single H-bonded NH stretch was observed in the IR spectra. The calculated vibrational frequency and stabilization energy deduced that only the binary dimer formed by Py as a H-bond donor and DMPy as an acceptor, respectively, can exist in a supersonic jet. For the binary trimers, we observed the NH stretches due to both (Py)₂-(DMPy)₁ and (Py)₁-(DMPy)₂. The former trimer has the structure of an equilateral triangle. On the other hand, the latter forms an isosceles triangle, in which this distortion arises from the donor-acceptor repulsion by CH₃ groups between DMPy molecules.

近年、芳香族 π 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... π 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の疎水性相互作用まで、大小幅広い領域で研究が進められている。ピロールは NH 基を持つ複素環芳香族分子であり、生体内分子の構成要素として興味を持たれる系である。その集合体（クラスター）は N-H... π

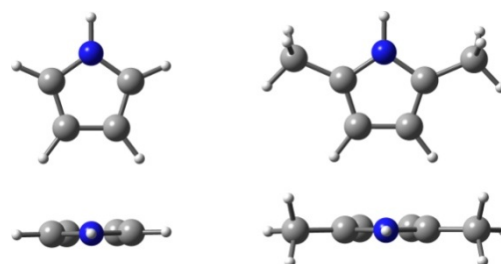


Fig. 1 Molecular structures of Py and DMPy

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り、その構造についてはマイクロ波・赤外の分光学的手法や高精度理論計算により詳細に解明されてきた。本研究では、ピロール (Py) と 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解明する。ピロール骨格へのメチル基導入と、それに伴う π 電子分布変化が水素結合構造と強度に及ぼす効果を、赤外吸収分光と密度汎関数理論を用いて明らかにする。

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。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。

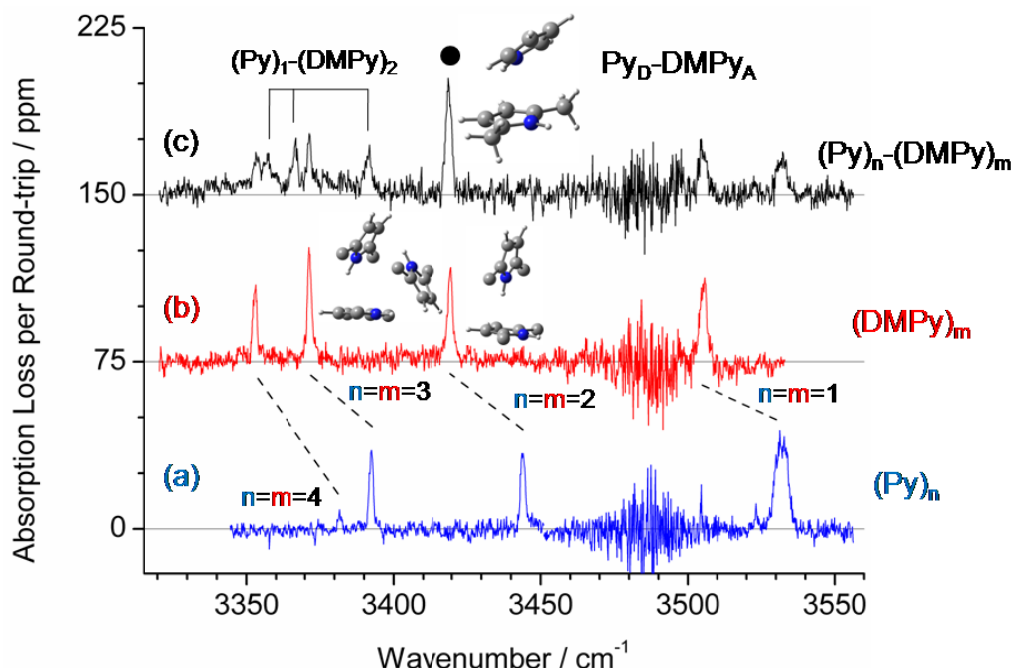


Fig. 2 IR spectra of the self-aggregate clusters for Py and DMPy and their binary clusters.

Fig. 2(a), (b)に Py 及び DMPy 自己集合クラスター $(\text{Py})_n$ 及び $(\text{DMPy})_m$ の赤外スペクトルを示す。 $(\text{Py})_n$ のスペクトルには 4 本のバンドが観測され、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[1]。一方 $(\text{DMPy})_m$ のスペクトルを $(\text{Py})_n$ のものと比較すると、全体が約 25cm^{-1} 低波数シフトしている以外は双方のスペクトル構造が大変類似しており、 $(\text{Py})_n$ と同様に NH 振動の帰属を行った。更に最適化構造及び基準振動の計算を行うことにより、 $(\text{DMPy})_m$ は $\text{NH}\cdots\pi$ 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わかった。これらの構造は $(\text{Py})_n$ のものと類似であるが、 $(\text{DMPy})_3$ の $\text{NH}\cdots\pi$ 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° と垂直に近く、 $(\text{Py})_2$ の 45° よりも大きいことから支持される[2]。

Fig. 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。 3419cm^{-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、 3419cm^{-1} を 2 量体、 $3355\sim 3395\text{cm}^{-1}$ 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を比較すると $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$ が $\text{Py}_A\text{-DMPy}_D$ よりも 7kJ/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（実測値）は、Py 単量体から各々 112 、 87cm^{-1} だけ低波数シフトしており、水素結合受容能は DMPy の方が高いことを示している。同様に、 $\text{Py}_D\text{-DMPy}_A$ と $(\text{DMPy})_2$ における NH 振動数シフトの比較により、水素結合供与能は Py の方が高いことがわかった。本講演では、3 量体 $((\text{Py})_1\text{-(DMPy)}_2)$ 、 $(\text{Py})_2\text{-(DMPy)}_1$ の水素結合構造の議論も行う。

[1] Matsumoto and Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007).

[2] Matsumoto and Honma, submitted.