

## ベンゾイミダゾール水素結合クラスターにおける溶媒和構造

### ～イミダゾール基のプロトン受容性～

(福岡大・理) ○橋村高明 山田勇治 仁部芳則

【序論】イミダゾール基は DNA 塩基の骨格を形作る重要な置換基であるため、生体関連分子として非常に興味深い対象である。特に、ベンゾイミダゾール(BI)は、7-アザインドールや 2-アミノピリジンなどと同様に DNA 中の水素結合した塩基対のモデルと考えることができ、紫外照射による損傷から DNA を保護する超高速緩和ダイナミクスやプロトン移動及び電子移動による DNA の変性などを詳細に理解するよい系である。そのため、二量体や溶媒和クラスターの構造や電子状態などの分光学的情報を得ることは非常に興味深い。本研究では、水と水素結合を形成した  $BI-(H_2O)_n$  クラスターの電子状態や溶媒和構造の知見を得ることを目的とし、水分子数を制御したクラスターについて、電子スペクトル及び振動スペクトルを超音速分子線中において観測する。

イミダゾール基には、複素芳香環内の N 原子と N-H 結合の部位がそれぞれプロトンアクセプター、プロトンドナーとして働く。すなわち、BIは水和クラスターにおいて水素結合のアクセプタードナーの 2 種類の結合様式をとり得る。インドールなどに代表される  $NH\cdots O$  水素結合と、これまで当研究室で行ってきた 2-フルオロピリジン- $H_2O$  水素結合クラスター<sup>1</sup>などの場合の  $OH\cdots N$  水素結合(ピリジン環中の N 原子に水が結合)の強さについて、両者の結合の強さを直接比較することが可能となる非常によい系と考えられる。

【実験】 $BI-(H_2O)_n$  クラスターの生成には、超音速ジェット法を用いた。約 150°C に加熱して蒸発した BI を水を含んだ He ガス(背圧 4 atm)と共にパルスバルブから真空中に噴出させることでクラスターを生成した。BI モノマー及び水和クラスターの電子スペクトル及び赤外吸収スペクトルは、蛍光励起スペクトル(LIF)及び赤外-紫外二重共鳴分光法によって観測した。また、分子軌道計算は、Gaussian03 プログラムを利用し、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで構造最適化・振動数計算を行い実験と比較した。

【結果と考察】図 1 は  $BI-(H_2O)_1$  クラスターの LIF スペクトルを示している。35974  $cm^{-1}$  のバンドは BI モノマーの  $S_1-S_0$  の 0-0 バンドと帰属される。高波数側に現れている 36074  $cm^{-1}$  と 36122  $cm^{-1}$  のバンドは、ジェット中の水の量に従って増大することから、水和クラスターであると予想される。一方、モノマーの 0-0 バンドより 71  $cm^{-1}$  レッドシフトした位置に比較的強いバンド(X)が現れている。上記の水クラス

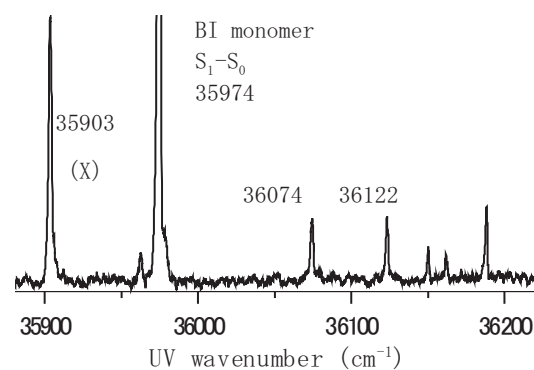


図 1 BI-H<sub>2</sub>O クラスターの LIF スペクトル

ターやこのレッドシフトしたバンドの帰属を行うために、赤外スペクトルを測定した。図 2 に、LIF に現れた各バンドに赤外-紫外二重共鳴分光法を適用して得られた OH、NH 領域の赤外吸収スペクトルを示す。35903  $\text{cm}^{-1}$  のバンド(X)をモニターして得られた赤外スペクトル (a) には、この領域に吸収バンドが無いことがわかる。一方、モノマーのバンド 35974  $\text{cm}^{-1}$  をモニターして得られた赤外スペクトル (b) には、水素結合していない free NH 伸縮振動の吸収バンドが 3516  $\text{cm}^{-1}$  に現れ、また、他に水などに由来するバンドが観測されなかったことからモノマーであることが確認される。水和クラスターのバンドである 36074  $\text{cm}^{-1}$  と 36122  $\text{cm}^{-1}$  をモニターした場合の赤外スペクトル (c, d) には、3720  $\text{cm}^{-1}$  付近に水の free OH 伸縮振動が観測され、かつ、3516  $\text{cm}^{-1}$  と 3470  $\text{cm}^{-1}$  付近にバンドが現れる。このバンドのパターンから BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタと予想される。量子化学計算によって計算された安定構造を図 3 に示す。その結果、BI がプロトンアクセプターとして働く I 型とドナーとして働く II 型の 2 つの構造があり、両者の安定化エネルギーの差は 0.1 kcal/mol である。それにもかかわらず、BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタの赤外スペクトル (c, d) で観測された 3516  $\text{cm}^{-1}$  の NH 伸縮振動がシフトしていないことから、これらのクラスターはどちらも I 型の構造をしていると帰属される。さらに、スペクトル (c) と (d) では、2 つの OH 伸縮振動に 2~10  $\text{cm}^{-1}$  のわずかな違いがあり、同じ I 型の構造をしたクラスターにおいて水分子の配向などが僅かに異なった異性体が共存していると考えられる。

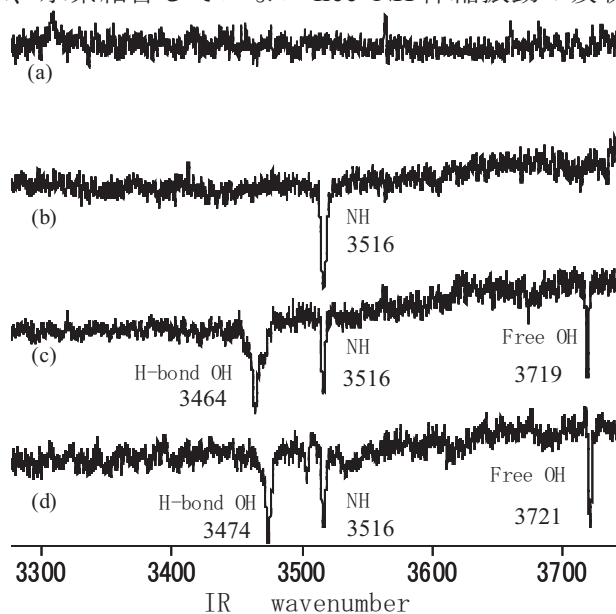


図 2 (a): 35903  $\text{cm}^{-1}$  励起 (b): 35974  $\text{cm}^{-1}$  励起 (c): 36074  $\text{cm}^{-1}$  励起 (d): 36122  $\text{cm}^{-1}$  励起の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル

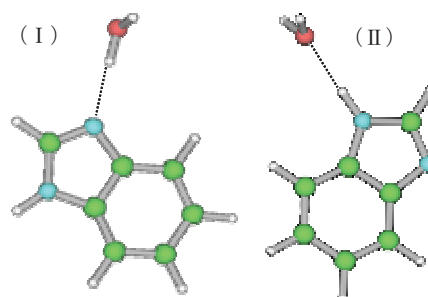


図 3 BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタの構造

次に、バンド X の帰属について考察する。以前発表された論文<sup>2</sup>によると、多光子共鳴イオン化(REMPI)スペクトルのイオンの質量及び振電バンドのパターンからバンド X は II 型の構造をした BI-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> クラスタのものであると帰属されている。しかしながら前述のように、このバンドの OH、NH 領域の赤外吸収スペクトル (a) からはピークは観測されなかった。BI が水に対してプロトンドナーとして働いているため水の対称、反対称伸縮振動の吸収強度は比較的弱く、バンドが観測できなかった可能性はあるが、BI の水素結合した NH 伸縮振動のピークは IR スペクトルに強く観測されると予想される。3300  $\text{cm}^{-1}$  よりも低波数側についても同様に赤外スペクトルを測定したが、レッドシフトした NH 伸縮振動のピークが観測されなかったことから、35903  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは不純物のバンドの可能性はある。

(1) Y. Nibu, R. Marui, H. Shimada : J. Phys. Chem. A 2006, 110, 9627

(2) Ch. Jacoby, W. Roth, M. Schmitt : Appl. Phys. B 2000, 71, 643