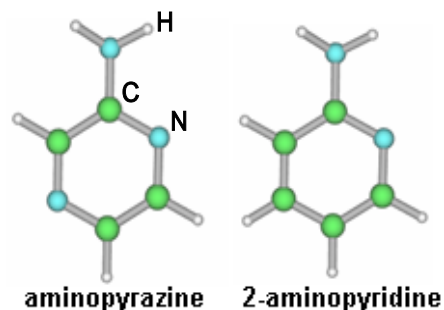


赤外紫外二重共鳴分光法を用いたアミノピラジン 水クラスターの研究

(福岡大院理) 大庭 宏海、大長 繁幸、山田 勇治、仁部 芳則

【序論】少数個の分子集合体からなる気相分子クラスターは凝集相における溶媒効果や物性、反応性などの溶質-溶媒間の相互作用を解析するためのモデルとして、重要な意義を持っている。分子クラスターの中でも生体分子と水などのクラスターについては非常に関心が高く、複素芳香族化合物を生体分子のモデル系として取り扱った研究が盛んに行われ、水素結合様式や溶媒効果の解析が進んでいる。生体分子の骨格としてよく見られるピリジン誘導体は生体分子と溶媒の相互作用の解析のための代表的なモデル系として注目され、クラスター構造の決定や振動モードの解析がなされている。特に、2-アミノピリジンについてはDNAの水素結合様式のモデルやDPTの研究対象としても注目され、研究例が数多く見られる[1]。

本研究の対象であるアミノピラジン(APz)は2-アミノピリジンと構造が非常に類似しているが研究例はほとんどないため、複素芳香環中のN原子の数の変化による溶媒和構造の変化についての新しい知見を得ることが期待できる。そこで、本研究では赤外紫外二重共鳴分光を用いてAPz-水クラスター構造の決定と振動状態の解析を行った。



【実験】超音速ジェット法によりAPz単量体とAPz-水クラスターを生成し、電子(LIF)スペクトルと赤外吸収(IR)スペクトルをレーザー誘起蛍光(LIF)法と赤外紫外二重共鳴分光法を用いて観測した。また、UV-UVホールバーニング(HB)スペクトルを測定し、LIF法で観測された電子(LIF)スペクトルのバンドの帰属に用いた。量子化学計算 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と振動数計算(スケールリングファクター：0.957)を行い実験結果と比較した。

【結果と考察】APzのLIFスペクトルを図1aに示す。下記で述べるIRスペクトルの解析の結果から、31266 cm⁻¹のピークはAPz単量体、30463 cm⁻¹のピークはAPz-水1:1クラスターに起因するピークであることが分かった。また、それらのピーク以外にも多くのピークが観測されたため、バンドの帰属と異性体の存在を確認するためにHBスペクトルを測定

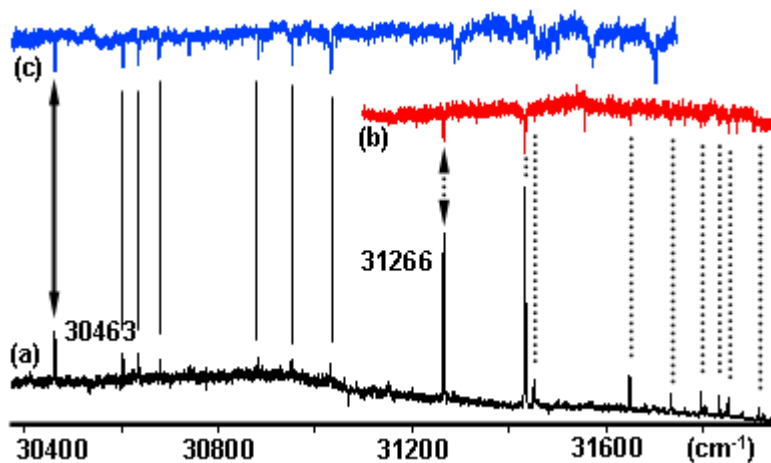


図1 (a):LIF スペクトル (b),(c):ホールバーニングスペクトル (b:31266 cm⁻¹励起 c:30463 cm⁻¹励起)

した結果を図 1b,c に示す。図 1a の LIF スペクトルの全てのピークが今回測定した二つの HB スペクトルのバンドの位置と対応していることから、APz 単量体、APz-水 1:1 クラスタには異性体が存在しないことが確認できた。また、二つの HB スペクトルでは、それぞれ固定した励起振動数よりも低振動数側にバンドが観測されなかったことから、 31266 cm^{-1} と 30463 cm^{-1} のピークは APz 単量体、APz-水 1:1 クラスタの 0-0 遷移に起因するピークであることが分かった。

次に 31266 cm^{-1} 、 30463 cm^{-1} のピークについての IR スペクトルを図 2 に示す。 32166 cm^{-1} バンドをモニターして得られた IR スペクトル(図 2a)では、NH 伸縮振動の位置のみで赤外吸収(dip)が観測され、このことから 32166 cm^{-1} のピークが APz 単量体の 0-0 遷移であることがわかる。このことはスペクトルの下に示した、APz 単量体の振動数計算の値と実際のスペクトルの dip の位置がほぼ一致していることからも確認

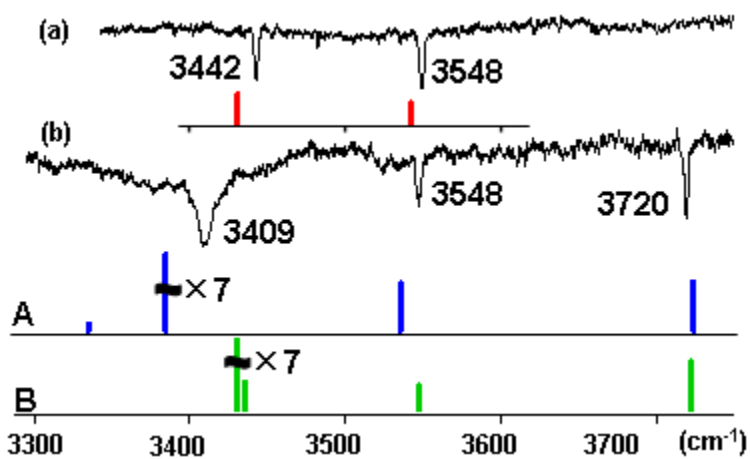


図 2 (a):APz(31266 cm^{-1} 励起) (b):APz-H₂O(30463 cm^{-1} 励起)の IR スペクトル及び振動数計算

できる。一方、 30463 cm^{-1} 励起の IR スペクトル(図 2b)では 3409 、 3548 、 3720 cm^{-1} で dip が観測されたため、 30463 cm^{-1} のピークが APz と水との 1:1 クラスタによるピークであると考えられる。量子化学計算からは、APz-水 1:1 クラスタの構造は図 3 に示される A と B の二つが得られるが、上述した HB スペクトルの測定の結果から、APz-水 1:1 クラスタには異性体がないことが確認されている。したがって、A と B のどちらか一方の構造と考えられる。B の場合、アミノ基は水素結合に関与していないため、APz 単量体のスペクトル(図 2a)とほぼ同位置で dip が観測されることが予想されるが、実際のスペクトルではその位置に dip が観測されないことから、A を観測された APz-水 1:1 クラスタの構造であると決定した。また、このことは計算から求められた安定化エネルギーが A の方がより安定なことから示唆される。

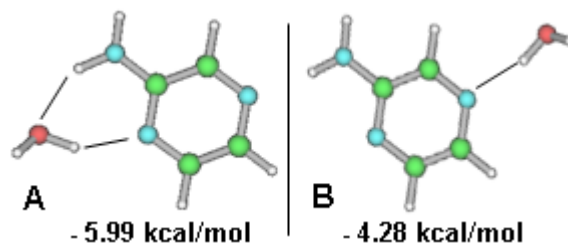


図 3 計算から得られた APz-H₂O クラスタの構造と安定化エネルギー

ここで APz-水 1:1 クラスタの IR スペクトルについて考察してみると、一般に水素結合したバンドはレッドシフトし、赤外活性が大きくなることが知られている。しかしながら、今回の IR スペクトルの結果は、予想される 4 つのバンド (水素結合した NH,OH 伸縮振動、水素結合していない NH,OH 伸縮振動)のうち 3 つしか観測されていない。この原因として、水素結合した NH 伸縮振動と OH 伸縮振動が強い相互作用を起こし、赤外禁制の同位相伸縮振動と赤外許容の逆位相伸縮振動の二つの振動状態ができることが量子化学計算から示された。また、水との 1:1 クラスタでほぼ同一のクラスタ構造を示す、2-アミノピリジンではこのような赤外活性の減少は観測されていないため、複素芳香環中の N 原子の数の変化が振動状態に大きく影響し、一般に知られる傾向に準じない例外的なスペクトルを示すことが確認された。

[参考文献] Ronghu Wu, et al., Chem. Phys., 2004, 6, 515–521.