

ベンゾイミダゾール-水及びメタノールクラスターの溶媒和構造

(福岡大院・理) 藤浩子、橋村高明、山田勇治、仁部芳則

【序論】生体分子は、生体内において容易に水素結合を形成し、これらの水素結合が安定化・機能性発現に大きく寄与する。そのため、分子クラスターを用い、微視的溶媒和について研究することは、重要な課題となっている。ベンゾイミダゾール (BI) は水などの分子と容易に水素結合を形成し、その分子構造からアデニンやグアニンの核酸塩基のモデル分子の一つと考えられる。また、BI は環中に NH 基と非共有電子対をもつ N 原子があるため、Proton donor 及び Proton accepter として働く。Jacoby らは BI-(H₂O)_n クラスタについて R2PI スペクトルを測定し、BI が Proton donor として働く BI-(H₂O)₁ のみだと推測している^[1]。しかしながら、赤外スペクトルなどによる異性体の帰属を行っていない。今回、BI-(H₂O)_n クラスタに関して、電子スペクトル、赤外スペクトル及び分散蛍光スペクトルを観測し、構造解析と異性体の帰属を行った。また、BI-(MeOH)_n クラスタについても、電子スペクトルと赤外スペクトルを観測し、構造解析を行った。

【実験】クラスターの形成には超音速自由噴流法を用いた。電子スペクトルの測定には、レーザー誘起蛍光(LIF)法、紫外-紫外ホールバーニング(UV-UV HB)法を用い、赤外スペクトルには赤外-紫外二重共鳴法(IR-dip)を用いた。さらに、低振動領域の基準振動の特定には分散蛍光(DF)法を用いた。

また、量子化学計算(Gaussian03, B3LYP/6-311++G**)を実行し、帰属を行う際の参考とした。

【結果と考察】図 1 に BI monomer(a)、水を加えた場合(b)及びメタノールを加えた場合(c)の LIF を示す。B [35980 cm⁻¹]は BI monomer の S₁←S₀ の 0-0 バンドと帰属した。図 1(b)に現れる A 及び C-G はジェット中の H₂O が増えると共に強度が強くなる事より、H₂O クラスタだと予測される。A のみが B より低波数シフトしており、他のバンドは高波数シフトを示す。

これらのバンドを帰属するために、各バンドをモニターしながら、赤外光を掃引して得られた IR-dip スペクトルを図 2 に示す。図の A-G は図 1 における A-G のバンドをモニターした時の IR-dip スペクトルである。B の単量体の赤外スペクトルには 3516 cm⁻¹ に Free の NH 伸縮振動が観測された。A は 3400 cm⁻¹ 付近に低波数シフトした NH 伸縮振動及び、H₂O の 1 と 3 に相当する OH 伸縮振動が観測された。一方、C, D には Free の NH、Free の OH 及び水素結合した OH の伸縮振動が観測された。このことから、図 3-A 及び

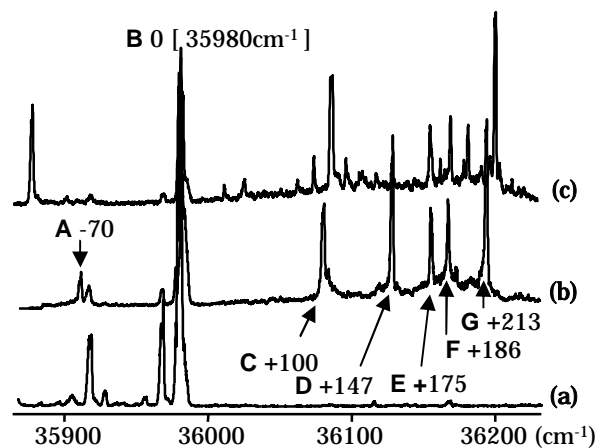


図 1 LIFスペクトル

(a)BI monomer (b) BI-(H₂O)_n (c) BI-(MeOH)

図中の数値は0-0バンドからのシフト数。

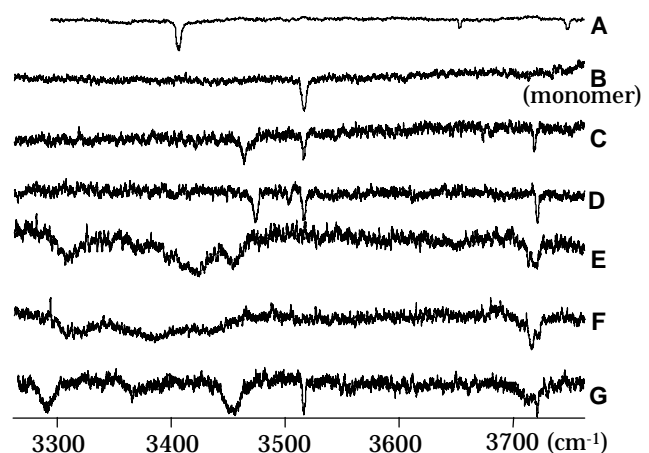


図 2

各バンドをプローブして得られたIR-dipスペクトル

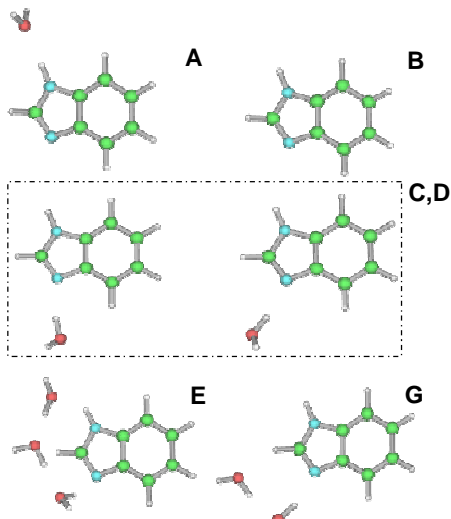


図3 量子化学計算から得られた構造

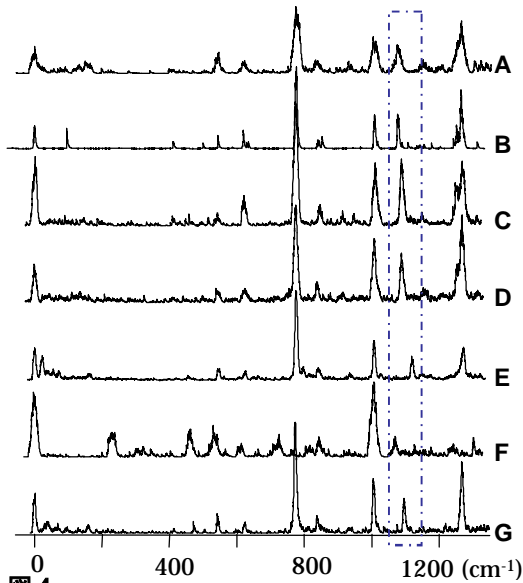


図4 各クラスターの0-0バンド励起のDFスペクトル

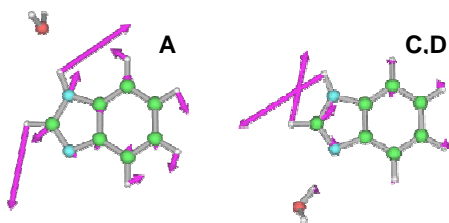


図5 量子化学計算から得られた振動モード

表1 1000cm⁻¹付近の実験値と計算値(unit:cm⁻¹)

	実験値	計算値	実験値	計算値
A	1073	1102	D	1086
B	1077	1072	E	1134
C	1089	1086	F	1098

C,D に示すように、BI-(H₂O)₁ であり、それぞれ BI が Proton donor、Proton accepter として働く構造であると帰属した。C,D は Free OH の向きが違う構造異性体と考察したが、どちらの構造がどちらのスペクトルであるかは帰属できていない。E と G は、図 3-E と G に示すように、それぞれ BI-(H₂O)₃、BI-(H₂O)₂ と帰属した。F は 3300-3450 cm⁻¹ にブロードなピークが 3 本確認できる。この事より、少なくとも H₂O が 3 つ以上結合した構造をしていることが分かる。しかし、ここには示していないが、CH 伸縮振動領域のピークパターンが単量体と著しく違うことが確認された。この結果から、この F の構造は BI 試料中に含まれている不純物に H₂O が結合したクラスター構造、もしくは、図 3-E の構造が Proton transfer したものと予測できる。

この検証を行う為に DF スペクトルの測定を行った。それぞれのピークにおける DF スペクトルを図 4 に示す。一般的に、monomer とそのクラスターの DF スペクトルを比較すると、分子内振動はあまり変化しない事が知られている。しかしながら、B と F を比較すると 800 cm⁻¹ より低波数側の領域において一致するバンドがない。したがって、F は BI とは異なる不純物由来のバンドである可能性がある。図 4 において線で囲んでいる 1100 cm⁻¹ 付近のピークはクラスター毎に monomer の B からシフトしている。計算結果から、この振動モードは NH 基とその隣の CH 基の面内変角振動と帰属される。この結果は、水が NH と直接相互作用しない環内の N 原子に水素結合する場合でも、この振動に影響を与えることを示している。一方、A は BI の NH 基がプロトン供与体として働く構造をとる事が赤外スペクトルの結果から得られている。すなわち、NH 基が直接水と水素結合を形成するにも関わらず NH を含む変角振動への影響は小さいことがわかった。しかしながら、量子化学計算では、この振動モードの実験値と計算値を比較すると(表 1)、A,E の計算値は実験値より大きな値を示しており、他の B,C,D,G に比べ、実験値と計算値の差が大きい。これら A,E の共通点は、BI が Proton donor として水と水素結合をしていることである。BI が Proton accepter として水と水素結合した時と比べると(図 5)、五員環と六員環の振動モードに若干の違いがあることが分かる。これは、計算に変角に対する水素結合の影響を取り入れられていないからと推測できる。

当日は BI-(MeOH)_n の赤外スペクトルについても報告し、水及びメタノールクラスターの溶媒和構造について比較を行う。

【参考文献】 [1] Ch.Jacoby, W.Roth, M.Schmitt, Appl. Phys. B 71, 643-649 (2000).