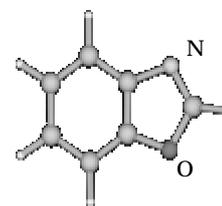


赤外分光法によるベンゾオキサゾール - クラスターの構造決定

福岡大・理 中山 慶純, 山田 勇治, 仁部 芳則

【序論】

当研究室はこれまで、水素結合を形成する様々な分子のクラスターについて研究してきた。そのなかで主に用いてきた複素環式芳香族化合物は生体内、自然界に数多く存在するため、非常に興味深い。一方で、複素環式芳香族化合物は(n^{*})状態と()状態が近接しており、内部転換などの緩和過程が非常に速いことから電子スペクトルを測定することが困難である分子種が多く、水素結合クラスターの電子スペクトルに関する研究例は少ない。そのような分子の一例として我々はこれまで

ベンゾオキサゾール
(BO)

ベンゾイミダゾール(BI)やピリジン誘導体を研究してきた。しかし、これらの分子は分子内にプロトンアクセプターを一種類のみ、またはプロトンアクセプターとプロトンドナーとなるサイトが存在しているものであった。そこで今回、分子内に2種類のプロトンアクセプターとなるサイトを持つベンゾオキサゾール(BO)のクラスターについて研究した。BOがどのような水素結合クラスターを形成するか、またBIやピリジン誘導体の水素結合クラスターと同様に異性体が存在するのかについて調べた。

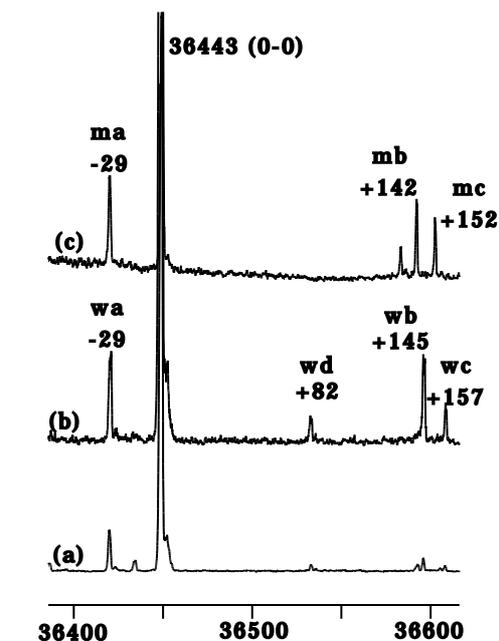
【実験】

クラスターを得るために He をキャリアーガスに用いて超音速自由噴流としてノズルから真空チャンバー内に噴出する。得られたクラスターに対してレーザー誘起蛍光法や赤外-紫外2重共鳴分光法を適用してクラスターの電子スペクトルや赤外吸収スペクトルを観測し、得られた結果を分子軌道計算の結果と比較することによってクラスターの構造を決定した。

【結果と考察】

Fig.1に示しているのはBO単体(a)、BOに水(b)、またはメタノール(c)を加えた気体のそれぞれのLIFスペクトルである。b, cのスペクトルはaのもの比べて新たなピークが出現しており、これらのピークは溶媒和クラスターによるものであると帰属できる(数字は0-0バンドからのシフト数)。

まず、水を混ぜた気体のLIF(Fig.1 b)に見られるwa~wcの3本のピークについての赤外スペクトルをそれぞれFig.2に示す。図中の下の2つの実線と破線はそれぞれ1:1水和クラスターにおいて水分子がN原子(), またはO原子(••)と水素結合したときに予想される赤外スペクトルの強度と振動数の計算結果である。これらと比較すると、実測のスペクトルはN原子に水が結合した場合とよく対応し、この予測は理論計算により求めた安定化エネルギーからも支持される。

Fig.1 LIF スペクトル
a: monomer, b: H₂O cluster, c: CH₃OH cluster

1:2(Fig.2 b) , 1:3(Fig.2 c)水和クラスターも同様に理論計算とスペクトルを比較することによって、Fig.2に示したようなN原子とC-H基との間に水がついた環状構造を形成することが結論付けられた。

続いて、メタノールを加えた気体の LIF スペクトル(Fig.1 c)におけるピーク, ma~mc についても同様に IR スペクトル(Fig.3)を観測した。Fig.3に示している実線と破線は、Fig.2と同様に 1:1 メタノールクラスターにおいて N 原子と水素結合したもの()と O 原子と水素結合したもの(··)の赤外スペクトルの強度、振動数の理論計算値である。これを比較すると、メタノールクラスターも水クラスターと同様に N 原子にメタノールが結合した構造が実験結果をよく再現している。同様に mb, mc のピークについても理論計算と比較した結果、水和クラスターと同様に N 原子と水素結合して CH 基の間に水が環状構造を形成して水素結合することが分かった。(Fig.3 b,c)

最後に Fig.1 b の LIF スペクトルに観測された md のバンドをプローブした IR-dip スペクトルを Fig.4 に示す。このスペクトルは N 原子に水素結合した場合に予想される赤外スペクトルに近いが、水素結合したバンドの振動数は wa をプローブとしたものと 13 cm^{-1} しか変わらない。従って、N 原子と水素結合した水分子の配向がわずかに異なる 1:1H₂O クラスターの異性体と考えられる。

このピークに対応するメタノールのピークは観測されないので、この異性体は水のみが存在すると結論される。このように水とメタノールで異性体の有無が異なる結果は、ベンゾイミダゾールでも観測されている⁽¹⁾ことから、メチル基の有無がこれらの分子のクラスター形成に影響を及ぼしていることが予想される。

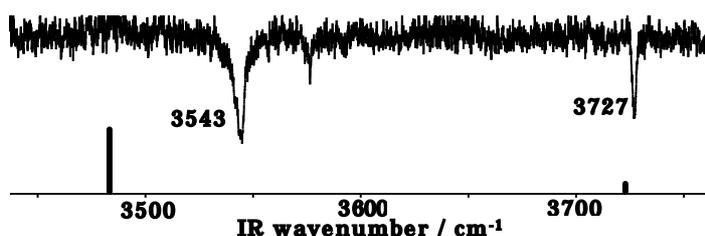


Fig.4 バンド md における IR-dip スペクトル

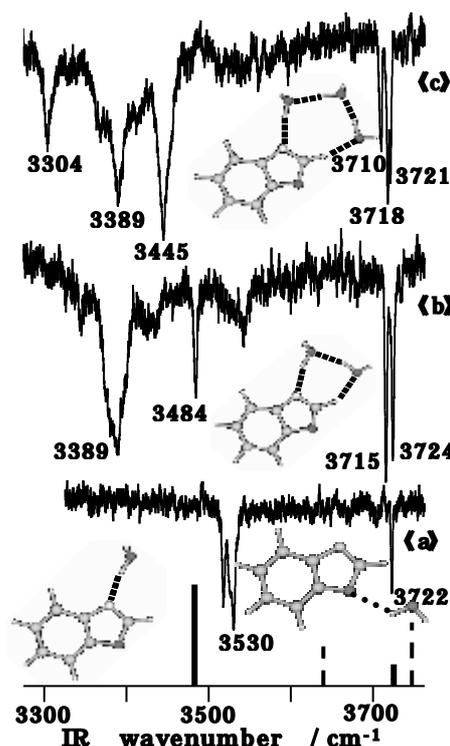


Fig.2 H₂O-cluster の赤外吸収スペクトル
a:wa-probe, b:wb-probe, c:wc-probe

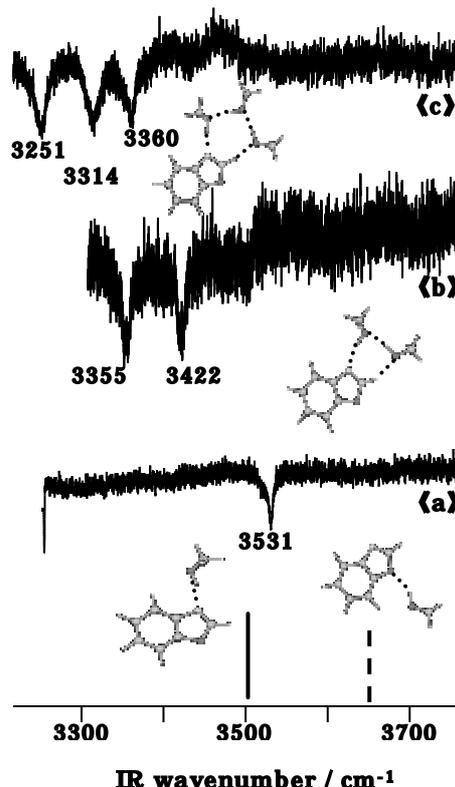


Fig.3 MeOH-cluster の赤外吸収スペクトル
a:ma-probe, b:mb-probe, c:mc-probe

(1)参考文献 分子科学討論会 2010【3P016】