

微結晶状態における 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の 分子間水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動による異性化反応

(九大院理¹・広大院教育²・東農工大院BASE³)○永尾沙緒梨¹, 網本貴一²,
清田一穂¹, 関根正彦³, 中田宗隆³, 関谷博¹

【序】最も基礎的な化学反応の一つであるプロトン移動反応は、生体内反応において重要な役割を果たしている。一方、結晶状態では、溶液中とは異なり、励起状態分子が周囲の分子との分子間相互作用の影響を受けて、特異な反応が起こることが期待される。本研究で

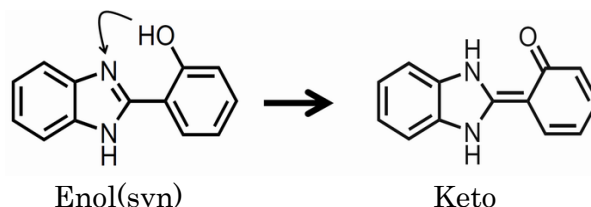


Fig. 1 HPBI の異性化

は、2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole(HPBI)の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)に着目した(Fig. 1). HPBI は溶液中の基底状態で Enol(syn)形が安定であるが、微結晶状態においては、Keto 形も基底状態で安定に存在していることが蛍光分光の結果から示唆されていた。今回、蛍光分光法、X 線結晶構造解析、赤外(IR)分光法を併用して、微結晶状態における HPBI の分子間相互作用と光異性化反応について研究したので報告する。

【実験】蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルはキセノンランプを励起光源とし、2 台の回折格子分光器を用いて測定した。とくに、蛍光励起スペクトルはクライオスタットを用いて、77～293K の温度変化についても詳しく調べた。微結晶の IR スペクトルは ATR-IR 法で測定した。また、微結晶を真空中で加熱(380K)することによって発生させた蒸気をアルゴンで希釈して、約 15K に冷却したヨウ化セシウム基板に吹き付けてマトリックス単離試料を作成し、フーリエ変換型赤外分光光度計(JEOL JIR-7000)で測定した。HPBI のコンフォメーションの帰属は、Gaussian09 で計算した DFT/B3LYP/6-31G*レベルのスペクトルパターンとの比較によって行った。

【結果と考察】HPBI および HPBI の OH 基をメトキシ置換した MPBI 微結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを無極性溶媒と微結晶状態で測定した(Fig. 2)。無極性溶媒中の励起スペクトルには Enol 形の吸収極大が 340 nm に観測された。一方、蛍光は 465 nm に観測され、著しいストークスシフトを示した。OH 基をメトキシ基で保護することによって Tautomer(Keto 形)の生成が難しい MPBI 微結晶では蛍光スペクトルのストークスシフトが小さいことから、465 nm の蛍光を ESIPT によって生じた Tautomer(Keto 形)に帰属した。微結晶状態における励起スペクトルでは、340 nm の Enol 形のピークのほかに、390 nm に新たなピークが観測された。この 390 nm のピークを示す分子種と Enol 形との安定性を調べるために、蛍光励起スペクトルの温度変化を測定した。その結果、温度の低下に伴って新たな分子種の吸収は減少し、77K では Enol 形の吸収が支配的となった。したがって、Enol 形の方が新しい分子種よりも安定であり、しかも、微結晶中で熱平衡になっていることが分かった。ただし、新しい分子種は溶液中では観測されていないので、微結晶状態では溶液にはない安定化がおこったと考えられる。

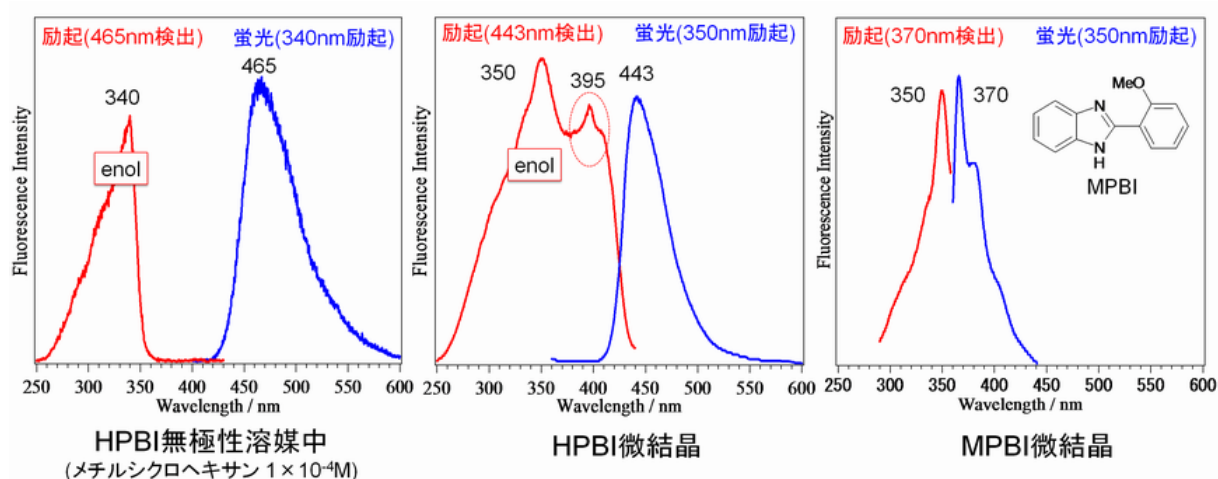


Fig. 2 HPBI, MPBI の蛍光スペクトル・蛍光励起スペクトル(293K)

溶液中では ESIPT によって Keto 形が生成するので、微結晶状態で生成した新しい分子種が Keto 形であるかどうかを確認するために、低温 Ar マトリックス中の HPBI と室温における微結晶状態の HPBI の IR スペクトルを比較した(Fig. 3). Ar マトリックス中の IR スペクトルは計算によって得られた Enol(syn)形のスペクトルと良く一致している. 一方、微結晶状態の IR スペクトルには Enol(syn)形に帰属できない振動が強く現れている. これらのピークは、計算から予測される Keto 形の振動パターンとは一致しない. そこで、HPBI の X 線結晶解析の結果から Keto 形以外のコンフォメーションが存在するかどうかについて検討した. Fig. 4 に示すように、HPBI は一次元の分子間水素結合ネットワークを形成している. もし、Enol(syn)形の分子内プロトン移動と分子間プロトン移動が協奏的に起こると、コンフォメーションが Enol(anti)形に変化する可能性がある. そこで、Enol(anti)形の IR スペクトルを計算して実測スペクトルと比較したところ、Enol(syn)形に帰属できない 3 本の強いバンドが Enol(anti)形の振動に対応していることがわかった. したがって、微結晶の基底状態において安定に存在する新しい分子種は、主に Syn(anti)形であると考えられる. Enol 形を励起した場合と励起しない場合の蛍光スペクトルは一致するので、ESIPT によって生じた Keto 形が Syn(anti)形に異性化した可能性がある.

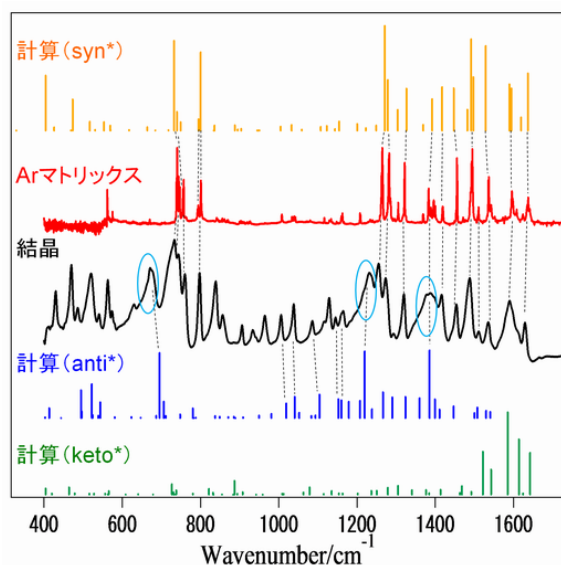


Fig. 3 実験と計算の IR の比較

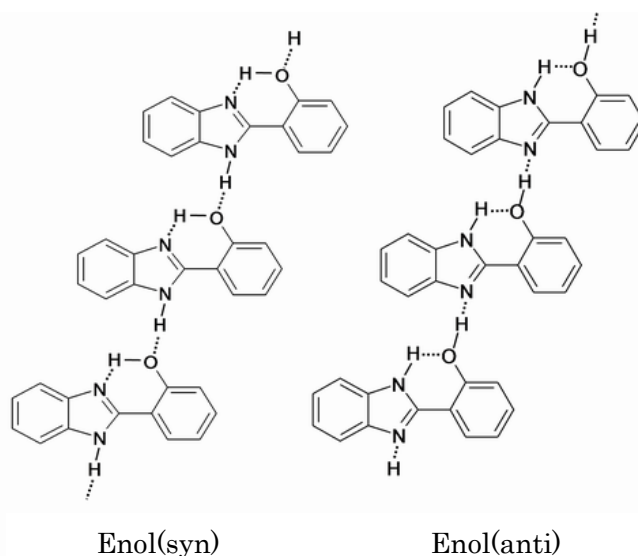


Fig. 4 微結晶中の水素結合ネットワークの異性化