

2A13 ベンゾイミダゾール-メタノールクラスターの構造と

水素結合様式の違いによるメチル基への影響

(福岡大院理) ○藤 浩子、江口正樹、橋村高明、山田勇治、仁部芳則

【序論】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等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 acceptorとして働く。当研究室では、BIの水クラスターについて研究をしており[1]、今回、メタノール(MeOH)クラスターの構造について帰属を行った。加えて、以前の研究から、MeOHがproton donorとして水素結合を形成した場合、水素結合に直接関与しないMeOHの ν_2 振動(OH基に対して*anti*の位置にあるメチル基のCH伸縮振動;Fig. 2) が、MeOH monomerよりレッドシフトしていることが分かっている[2]。この結果を受け、BI-MeOHクラスターにおいて、MeOHが

proton donor、またはproton acceptorとして働く際のシフトの違いに着目した。

【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)法を用い、赤外スペクトルには赤外-紫外二重共鳴(IR-dip)法を用いた。また、量子化学計算(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】MeOHを混入したBIのLIFスペクトルをFig. 3に示す。36035 cm^{-1} はBI monomerの $S_1 \leftarrow S_0$ の0-0バンドであり、MeOHの導入によって強い強度を示したband A、B、Cに対してIRスペクトルの測定を行った。

Fig. 4にOH伸縮振動領域のスペクトルを示す。AとBはそれぞれ二本のDipが観測されることから、BI-(MeOH)₁であることが分かる。NH伸縮振動の位置から、AはBIがproton donor (Fig. 5 [a])、BはBIがproton acceptor (Fig. 5 [b])として働く構造であると帰属した。同様に、Cは三本のDipが観測されることから、BI-(MeOH)₂であることが分かる。理論計算と比較した結果、N原子とイミダゾール基のCH基を結ぶ環状構造(Fig. 5 [c])であると帰属した。

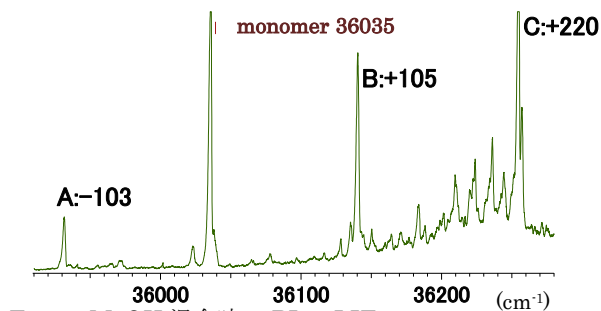
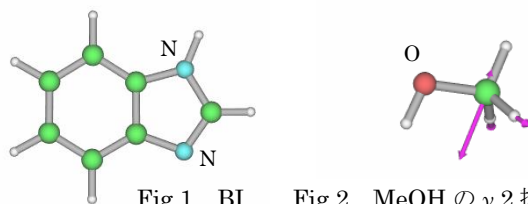


Fig.3 MeOH 混合時の BI の LIF

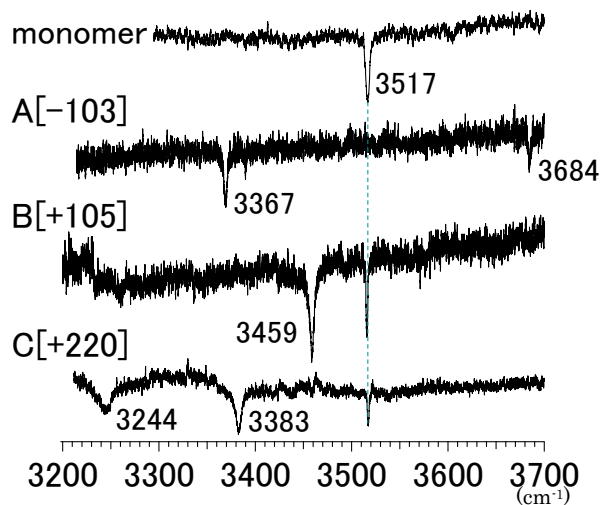


Fig.4 IR スペクトル (OH 伸縮振動領域)

次に、MeOHがproton donor、またはproton acceptorとして働く際の ν_2 振動のシフトの違いを見るために、band AとBのCH伸縮振動領域のスペクトルを比較した(Fig. 6)。3050 cm^{-1} 以上に現れているピークはBI骨格のCH伸縮振動に由来するピーク、それ以下は、MeOH由来のピークである。MeOHの ν_2 振動が、band Aの3005 cm^{-1} 、band Bの2977 cm^{-1} にそれぞれ現れている。これらのことから、MeOHがproton acceptorとして働く時は、monomerの値(2999 cm^{-1})よりブルーシフトし、一方、proton donorとして働く時はレッドシフトすることが分かった。このシフトに関して分子軌道の観点から考察を行う。

Fig. 6はMeOHの水素結合形成におけるOH反結合性軌道(σ^*_{OH})と非結合性軌道(n_π , n_σ)のエネルギー変化を示した図である。挿入図は水素結合に寄与する n_σ の軌道を示したものであり、*anti*の位置のCHの結合性軌道(σ_{CHa})を含んでいる事が分かる。monomerにおいて、 σ^*_{OH} と n_σ の超共役による反発により、 σ_{CHa} を含むこの軌道 $\{n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})\}$ は低下している。次に、MeOHがproton acceptorの場合は、 n_σ が水素結合の相手の反結合性軌道と反発するため、更に $n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})$ が下がり(安定化し)、結果として*anti*の位置のCH結合が強くなり、 ν_2 がブルーシフトを示す。一方、MeOHがproton donorの時は、超共役の相手であった σ^*_{OH} のエネルギーが上がり、反発が弱まるため、 $n_\sigma(+\sigma_{\text{CHa}})$ の軌道エネルギーは上がり、結果として σ_{CHa} の結合が弱くなりレッドシフトを示す。

更に、水素結合と ν_2 振動のシフトとの相関を調べる為、横軸にMeOHの ν_2 振動のシフト、縦軸にMeOHのOH伸縮振動のシフトをとり、他のクラスターについてもプロットした(Fig. 8)。この図から、明らかに水素結合強度と ν_2 振動のシフトには相関があり、上記の分子軌道を用いた考察で説明できることが分かった。

【参考文献】

[1]橋村高明、修士論文、2010

[2]Y. Nibu, R. Marui, and H. Shimada. J. Phys. Chem. A 2006, 100, 2359-12302.

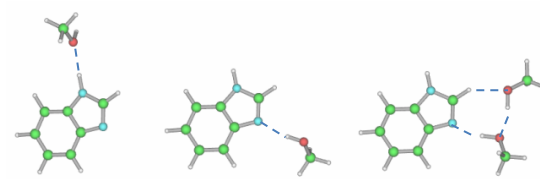


Fig.5 量子化学計算から得た構造

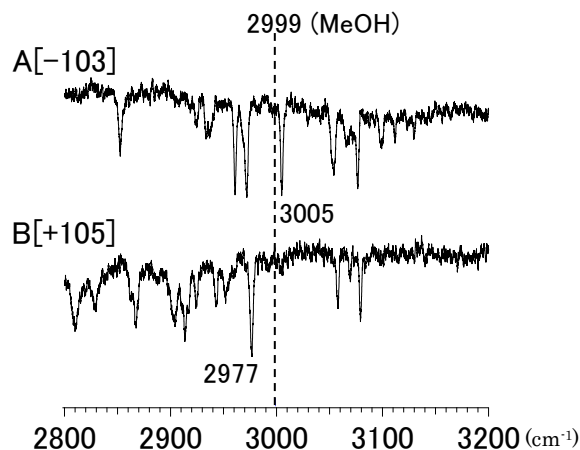


Fig.6 IR スペクトル (CH 伸縮振動領域)

…は MeOH monomer の振動数位置

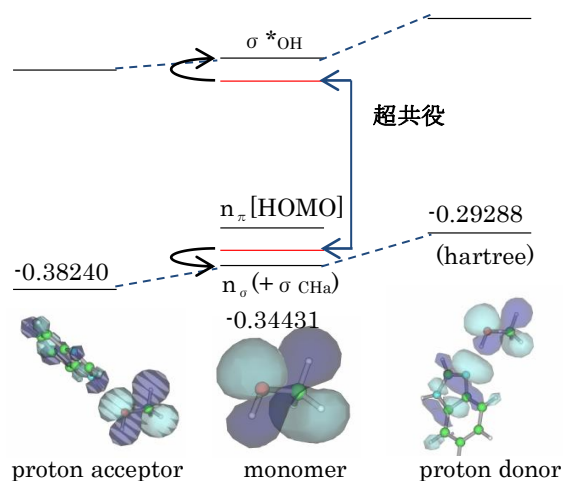


Fig.7 MeOH の軌道の変化 (挿入図: n_σ 軌道)

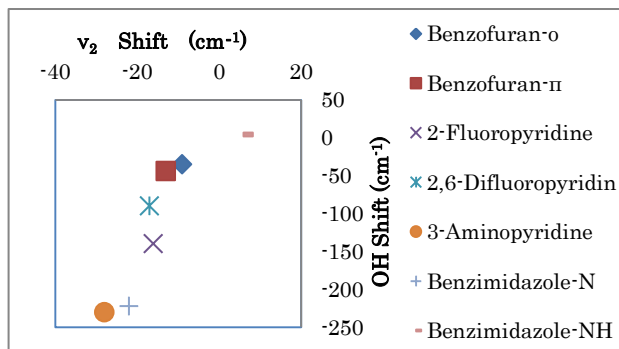


Fig.8 水素結合による MeOH の OH 伸縮振動のシフトと ν_2 振動の相関図