

## 2P016

### ベンゾオキサゾール-溶媒和クラスターの異性体に関する研究

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化合物は医薬品や農薬、あるいは機能性有機材料として広く利用されている。そのような分子の一例として我々はこれまで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。前回、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報告した。その中で1:1, 1:2, 1:3 水またはメタノール溶媒和クラスターの構造を赤外分光法を用いて決定した。その構造の正確性を証明するため、水和クラスターにおいてCH伸縮振動領域における赤外吸収スペクトルを用いて構造を再確認した。

また、前回の報告では構造を決定していないクラスターが各溶媒において1種類ずつ存在する。今回はそのクラスターについても前回と同じく赤外分光法を用いて研究を行った。

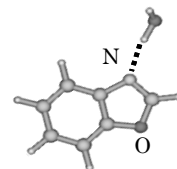
#### 【実験】

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し、得られたクラスターに対してレーザー誘起蛍光(LIF)法や赤外-紫外2重共鳴分光(IR-dip)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た。得られた結果を分子軌道計算[Gaussian 03 B3LYP / 6-31++G(d,p)]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。

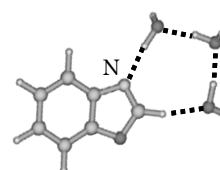
#### 【結果と考察】

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。溶媒を加えることによって新たに出現したピークのうち、wa, wb, wcはそれぞれ1:1, 1:2, 1:3水和クラスター、ma, mb, mcは1:1, 1:2, 1:3メタノールクラスターであると帰属した。

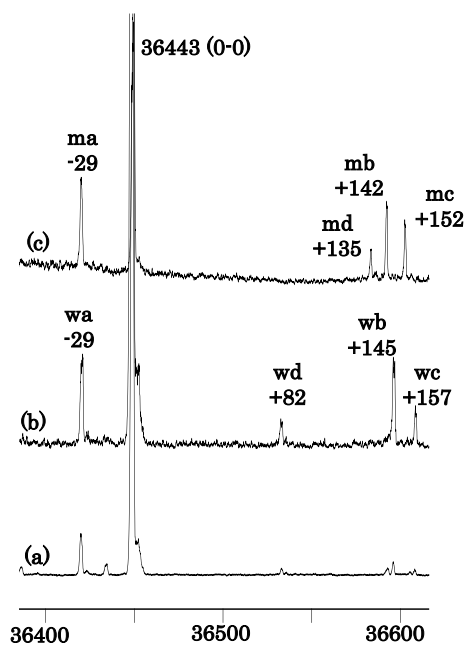
水和クラスターwa~wcのピークにおけるそれぞれのCH伸縮振動領域におけるIR-dipスペクトルをFig.2に示す。図に示されている縦の実線は、それぞれのクラスターにおいて予測される赤外スペクトルの強度と振動数の計算結果である。1:1水和クラスター(wa)のスペクトルはモノマーとほとんど同じであり、これはCH基が水素結合に関与していないためであり理論計算の結果と一致する。



1:1BO-水和クラスター



1:3BO-水和クラスター



UV wavenumber / cm<sup>-1</sup>

Fig.1 LIF スペクトル

a: monomer, b: H<sub>2</sub>O cluster, c: CH<sub>3</sub>OH cluster

一方、1:2(wb), 1:3(wc)水和クラスターでは、1:1には見られない強いバンドが現れている。これはCH基が水素結合することにより強度が増大したためであり、理論計算の結果にも予想されている。

Fig.1bのwdのバンドをプローブしたIR-dipスペクトルをFig.3に示す。このスペクトルはN原子に水素結合した場合のwaの振動数に近い。図中は異性体として考えられるO原子と水素結合した場合の理論計算の結果を示しているが、実験結果とは対応していない。以上のことからこのクラスターはN原子と水素結合した水分子の配向がwaとわずかに異なる1:1 H<sub>2</sub>Oクラスターの異性体と考えられる。

最後にFig.1c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スペクトルがFig.4である。3300cm<sup>-1</sup>付近に3つのdipが観測されてお

り、これは1:3メタノールクラスター(mc)におけるスペクトルと類似している。しかし、水のLIFスペクトルには対応するようなバンドが見当たらず、各バンドの振動数の間隔も計算結果と一致しているとは言いがたいことから、1:3の異性体、あるいは1:4メタノールクラスターの可能性が考えられるため、より低波数側のスペクトル測定が必要である。今後wdの構造に関してはBOのCH基、mdの構造に関してはメタノールのCH基のバンドをIR-UVスペクトルのCH領域を計測することで検討する。

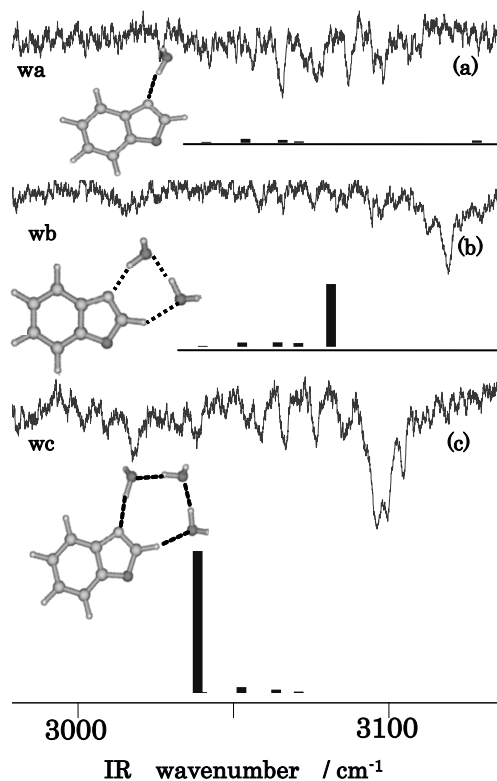


Fig.2 H<sub>2</sub>O-clusterの赤外吸収スペクトル  
a:wa-1:1, b:wb-1:2, c:wc-1:3

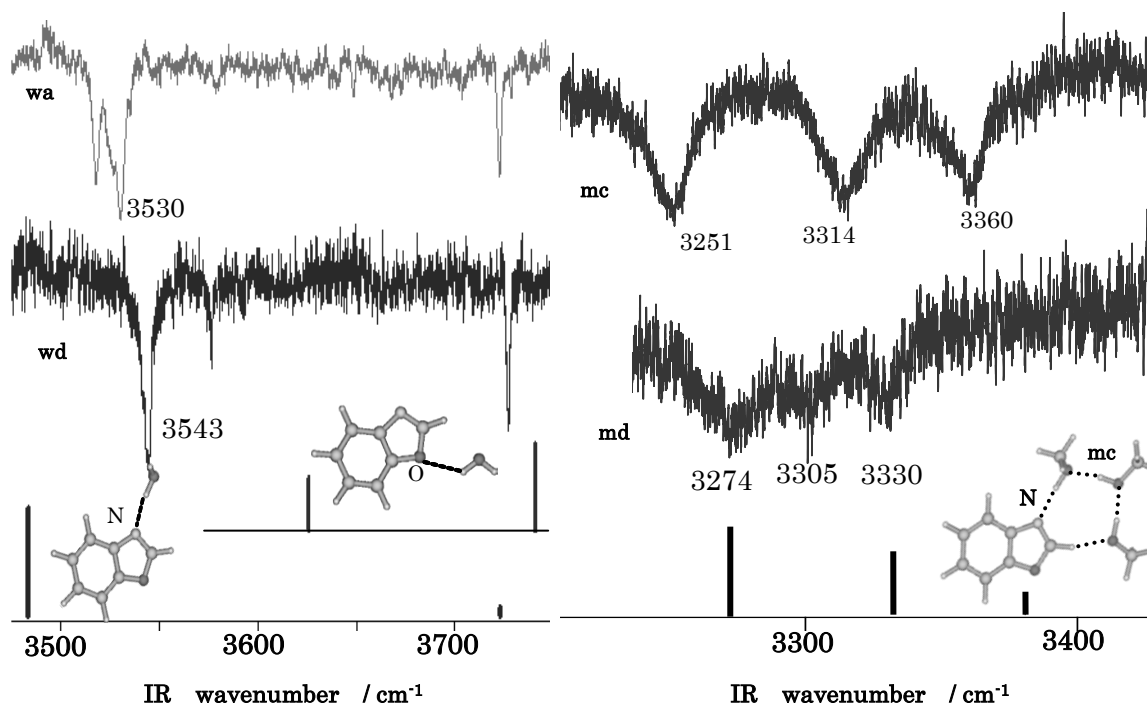


Fig.3 H<sub>2</sub>O-clusterの赤外吸収スペクトル

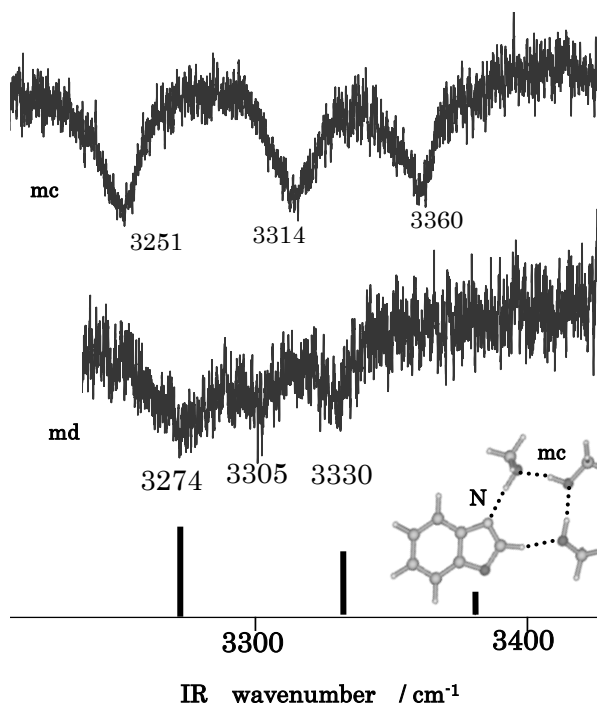


Fig.4 CH<sub>3</sub>OH-clusterの赤外吸収スペクトル