

2P001

ベンゾイミダゾール水和クラスターの水和構造の成長過程とその励起状態への影響
(福岡大院・理) 山田 勇治, 藤 浩子, 橋村 高明, 仁部 芳則

Development process of hydration structure of benzimidazole and its influence on excited state dynamics

(Fukuoka Univ.) Yuji Yamada, Hiroko Fuji, Takaaki Hashimura, Yoshinori Nibu

[序論] ベンゾイミダゾール(BI)は、複素芳香環中に N 原子と NH 基を持つため、水素結合を形成する際、プロトドナー及びアクセプターの両方の働きをする可能性を有する。そのため、溶媒和する分子数に従って溶媒和構造が複雑に変化することが予想される。昨年の本討論会において、超音速ジェット中の BI-メタノール(1:1)クラスターには、二つの異性体が存在し、それぞれ BI がプロトンアクセプターとドナーとして働く溶媒和構造であることを報告した[1]。今回は、さらに複数の溶媒分子が溶媒和する場合、BI はプロトンアクセプターとドナーのどちらの構造がより安定に存在し、溶媒和が成長していくかに興味を持った。そこで、超音速ジェット中に BI-(H₂O)_n (n ≥ 1) クラスターを生成し、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルの観測からクラスターの生成を確認し、さらに溶媒和構造の決定のために蛍光検出赤外(FDIR)分光法による各クラスターの OH/NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測を試みた。また、この領域の振動スペクトルのみからは帰属が困難であったクラスターについて、更なる分光学的情報を得るために、分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行った。骨格振動に関する振動スペクトルの解析を行い、イミダゾール骨格の溶媒和による変化から、クラスター構造の帰属を試みた。

また、BI はアデニンの基本骨格を有し、その類似構造からモデル分子の一つとみなせる。特にその励起状態緩和過程は、アデニンの非常に速い励起状態緩和を議論する際に、有益な情報を与えると期待される。そこで、溶媒和構造を既定した BI-(H₂O)_n (n ≥ 1) クラスターの励起状態寿命を測定し、水素結合形成による励起状態寿命の変化を調べた。さらに量子化学計算の結果と照らし合わせ、溶媒和が及ぼす電子励起状態への影響について議論を行った。

[実験] 水和 BI クラスターは、水蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BI 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンバー中に噴出させることで生成させた。紫外光入射後に発する蛍光強度をモニターしながら、波長可変紫外光を掃引することで LIF スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度をモニターしながら、50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引することで、FDIR スペクトルを測定した。DF スペクトル測定には、分光器 (Industries Inc., SPEX 1269, f = 1.26 m) を用いた。BI クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 03 package を利用し、B3LYP/6-31++G**レベルで行った。

[結果と考察] 図 1 は比較的水分子数が多い BI クラスターが観測できる条件で得られた LIF スペクトルである。35980 cm⁻¹ に観測される非常に強い強度を持ったバンドは BI 単量体の origin band である。その周辺に BI-(H₂O)_n クラスターに由来する複数のバンド(A~F)が現れている。図中の数字は、それらのバンドの位置を BI 単量体からのシフト数であらわしたものである。これらのクラスターの構造を決定するために、それぞれのバンドの FDIR スペクトルを測定した(図 2)。量子化学計算から得られた振動スペクトルと比較した結果、バンド A は、

BI がプロトンドナーとして水素結合を形成する BI-(H₂O)₁ クラスタであり、一方バンド B、C は BI がプロトンアクセプターとなるクラスタ構造であることが分かった。さらに、F には自由 NH 伸縮振動バンドが存在し、複数の水素結合した OH 伸縮振動バンドが観測されたことから、BI がプロトンアクセプターとして働く BI-(H₂O)₂ クラスタであると帰属した。自由 NH 伸縮振動が現れなかったバンド D は、イミダゾールの NH 基から 3 つの水分子を介して窒素に架橋する構造と決定した。しがしながら、バンド E の FDIR スペクトルは、多くの水素結合したバンドが観測され、また、他のクラスタでは 3100 cm⁻¹ 付近の CH 伸縮振動バンドはシャープであるのに対して、このクラスタにはブロードなバンドが CH 伸縮振動領域に現れている。このように、バンド E については、FDIR のみからは構造決定が困難であるため、DF スペクトルの解析からこのクラスタの構造決定を試みた。図 3 は各バンドを励起して得られた DF スペクトルである。どのクラスタについても単量体とかなり似た振動構造が観測されるが、E についてのみ、800 cm⁻¹ 付近の強いバンドが消失し、低振動数領域に複数のバンドが現れている。800 cm⁻¹ 付近の強いバンドはイミダゾール環の振動に起因することから、イミダゾール環が大きく変形していることが予想される。当日は、各クラスタの蛍光寿命測定の結果から考察された励起状態緩和過程についても発表する。

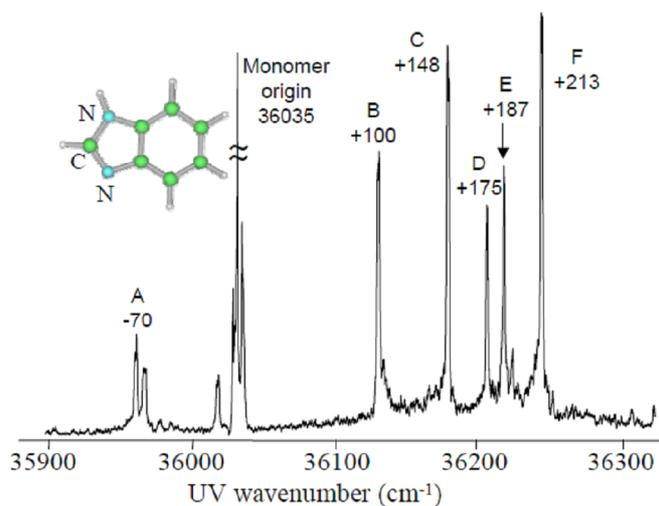


図 1 BI-(H₂O)_n クラスタの LIF スペクトル

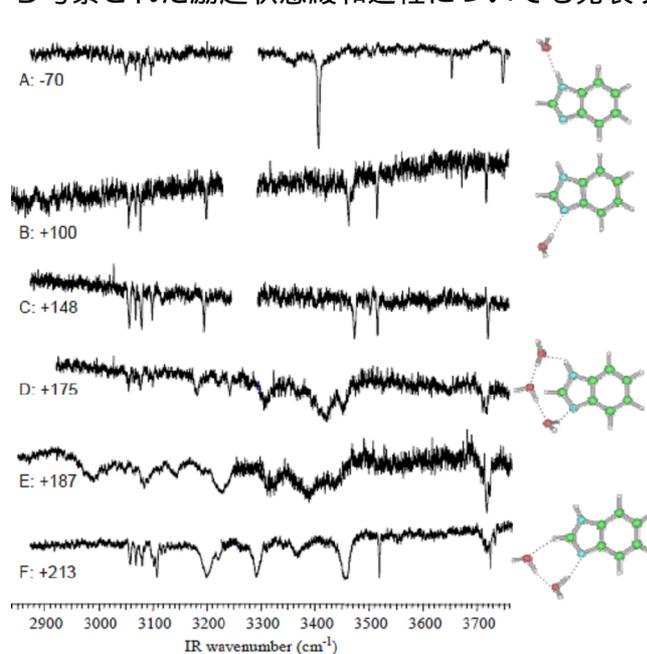


図 2 各クラスタの FDIR スペクトル

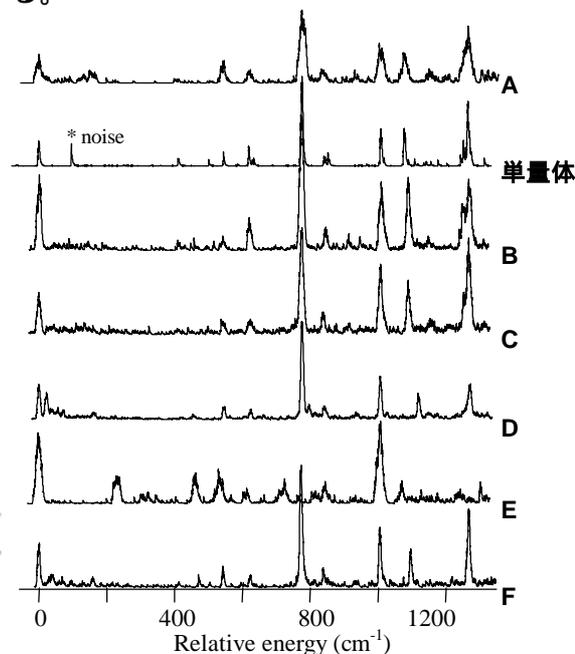


図 3 各バンド励起後の DF スペクトル

[参考文献] 1. 藤浩子, 橋村高明, 山田勇治, 仁部芳則 分子科学討論会 2011 (札幌) 2A13