

3P016

アミノピラジン水和クラスターの構造決定およびクラスター成長過程の考察

(福岡大学院・理) 福田有希、大庭宏海、山田勇治、仁部芳則

【序論】当研究室ではこれまで、生体分子のモデル系であるアミノピラジン(APz)について研究しており、APz monomer および APz-(H₂O)₁ クラスター領域の電子スペクトルの解析を行ってきた。その結果、APz-(H₂O)₁ クラスターがアミノ基と 1 位の N 原子間で環状の水素結合を形成することがわかった。そこで本研究では、さらに低波数領域の電子スペクトルを解析し、APz-(H₂O)₂、および-(H₂O)₃ クラスターの存在を確認し、OH/NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測から構造決定を試みた。また、APz では nπ* 遷移とππ* 遷移が非常に近いことから、水和クラスターの成長に伴い電子状態が入れ換わる事が予想される。また異性体が存在する場合、電子状態の安定化の違いによる電子遷移シフトの値も異なってくる。これらの事をふまえ、クラスターの構造とクラスターの成長が電子遷移のシフトにどのような影響するのか考察した。

【実験】試料は約 70°C に温め、背圧約 3atm の He をキャリアーガスとして用い、超音速自由噴流中に水素結合クラスターを形成させた。レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いて電子スペクトルを測定し、得られたバンドについて赤外-紫外二重共鳴(IR-Dip)法を適用し、電子基底状態の振動スペクトルを測定した。また UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトルを測定し、電子スペクトルのバンドの帰属に用いた。量子化学計算は、九州大学の高性能演算サーバー上の Gaussian03 プログラムを用いて B3LYP/6-311++G(d,p) の計算レベルで構造最適化と振動数計算 (scaling factor = 0.957) を行い、計算結果を観測結果と比較し構造決定を行った。

【結果と考察】 Fig.1 は、APz に水を加えて測定した LIF スペクトルである。以前に帰属した APz-(H₂O)₁ クラスターの origin band (30470 cm⁻¹) より、さらに低波数領域の電子スペクトルを測定したところ、いくつかのバンドが観測された。HB および後述する IR-Dip スペクトルの結果から、このスペクトルには 3 種類の APz 水和クラスターからなり、それぞれの origin band は 30034、29857、そして 29560 cm⁻¹ であることがわかった。ここで、◆で示したバンドは時間経過とともに消失したため不純物由来のバンドと帰属した。水の濃度条件を変えた時の各バンドの相対強度の変化から、30034 cm⁻¹ のバンドは APz-(H₂O)₂ クラスター、29857 cm⁻¹ と 29560 cm⁻¹ のバンドは APz-(H₂O)₃ クラスターに起因することがわかった。これより、APz-(H₂O)₁ と -(H₂O)₂ クラスターには異性体が存在しないのに対し、APz-(H₂O)₃ クラスターには 2 つの異性体が存在することが確認できた。ここで、観測された水和

クラスターの構造を調べるため、各 origin band に UV 光の波長を固定し IR-Dip 分光法を適用し、各クラスターの赤外吸収スペクトルを測定した。Fig.2 に得られた

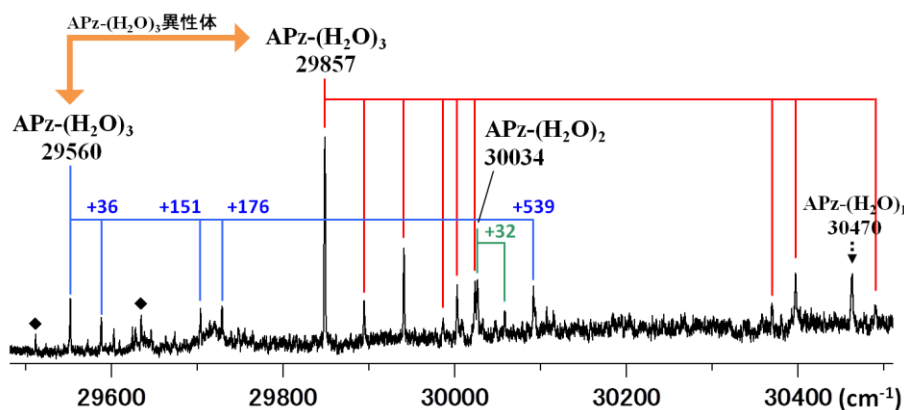


Fig.1 APz+H₂O の LIF スペクトル

IR-Dip スペクトルを示す。ここで、 29857 と 29560 cm^{-1} のバンドは互いに異なる IR-Dip スペクトルを示すため、これらが $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスターの異性体であることが確認できる。図中のスペクトル下に載せたスティックスペクトルは計算によって得られた最適化構造における赤外スペクトルである。IR-Dip スペクトルの解析から 30034 cm^{-1} のバンドは W2a、 29857 と 29560 cm^{-1} のバンドはそれぞれ W3a、W3b の構造に帰属した。また、計算から求められた構造のうち W2a、W3a の構造は最安定構造、W3b は 2 番目に安定な構造であり、エネルギー的にも帰属は妥当である。以上のことより、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_1$ クラスターがさらに水和した場合、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスターまでは水素結合の環が成長し、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスターでは環がさらに成長する W3b の場合と、新たにアミノ基と 4 位の N 原子間で環状の水素結合を形成する異性体 W3a が存在することがわかった。また、W3a のようなアミノ基から 4 位の N 原子間での環状の水素結合は $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスターではそのような構造をとることができなかつたため、 $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスターで新たに出現した構造であるといえる。

APz 水和クラスターの構造と電子遷移シフトの関係を Fig.3 に示す。

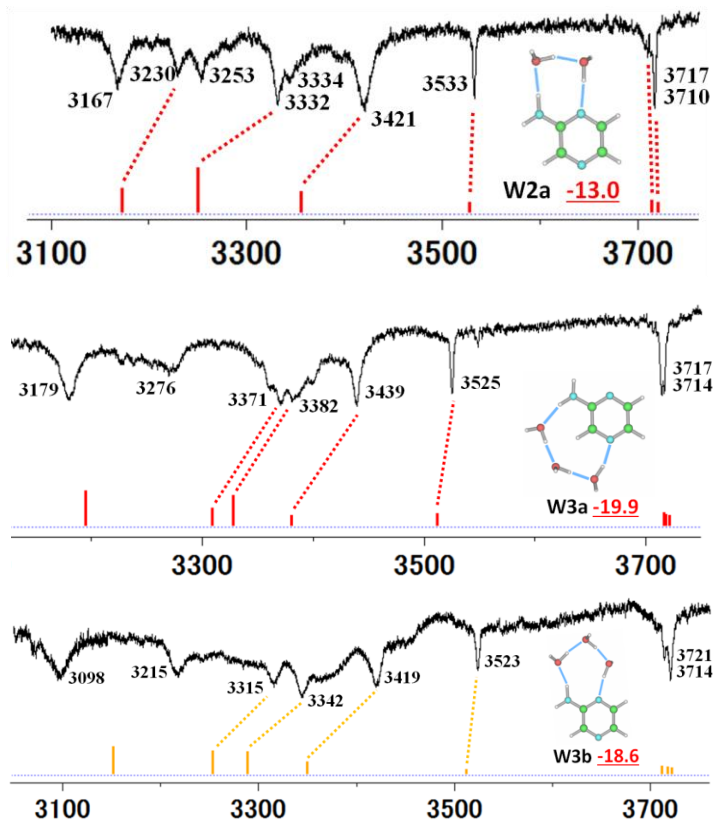


Fig.2 30034 cm^{-1} (upper) 29857 cm^{-1} (middle) 29560 cm^{-1} (lower) を probe した IR-Dip スペクトル

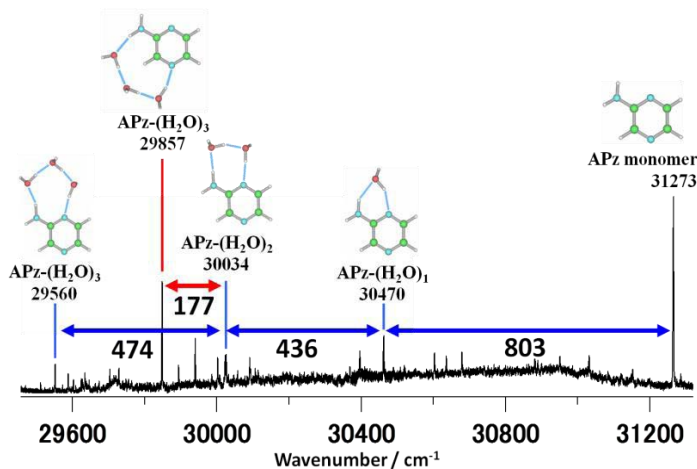


Fig.3 APz 水和クラスターの構造と電子遷移シフト

$\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_1$ から $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_2$ クラスター、さらに低波数側の $\text{APz}-(\text{H}_2\text{O})_3$ クラスターへの成長では、水素結合の環の成長に伴い約 450 cm^{-1} ずつの電子遷移シフトを示している。このことから、クラスター成長に伴う $\pi\pi^*$ 遷移状態の安定化は比較的単純に進み、協同効果等による水素結合の強度の増大によって説明することができる。一方、W3a は新たに現れた水素結合様式のため、1 位の N 原子と環を形成する系列と異なるシフト値を示した。