

赤外分光法によるインダゾール水和クラスター及び2量体の構造決定

(福岡大院・理) ○山田 勇治, 松村 和泉, 後藤 裕史, 岡嶋 静香, 仁部 芳則

Structural determination of hydrated indazole clusters and its dimer by IR spectroscopy

(Fukuoka Univ.) Y. Yamada, I. Matsumura, Y. Goto, Y. Nibu

[序論] 環中に N 原子を含んだ複素芳香族化合物は、DNA における塩基対に代表されるように、生体中における様々な分子種の一部として存在する。そのため、古くからインドール(ID)や 7-アザインドール、ベンゾイミダゾール(BI)といった比較的単純なモデル分子について、溶媒和構造や電子励起状態プロトン移動反応等の分光研究が広く行われてきた。そこで本研究では、BI の構造異性体であるインダゾール(IDz)に注目した。両分子ともプロトン性溶媒と容易に水素結合を形成し、水和により促進されたプロトン移動反応に起因する互変異性化の可能性を有する。核酸塩基の互変異性化は DNA 突然変異の一因となるため、これらの核酸塩基モデル分子の互変異性化は非常に興味を持たれる課題である。この互変異性化の観測に関して、BI と異なり、IDz は図 1 に示したように非対称な互変異性体を生じるため、分光学的に捕捉しやすい長所を持つ。

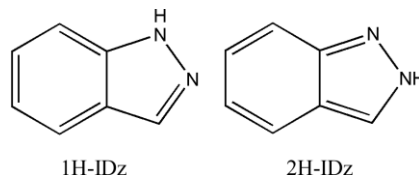


図 1 2つの IDz 互変異性体

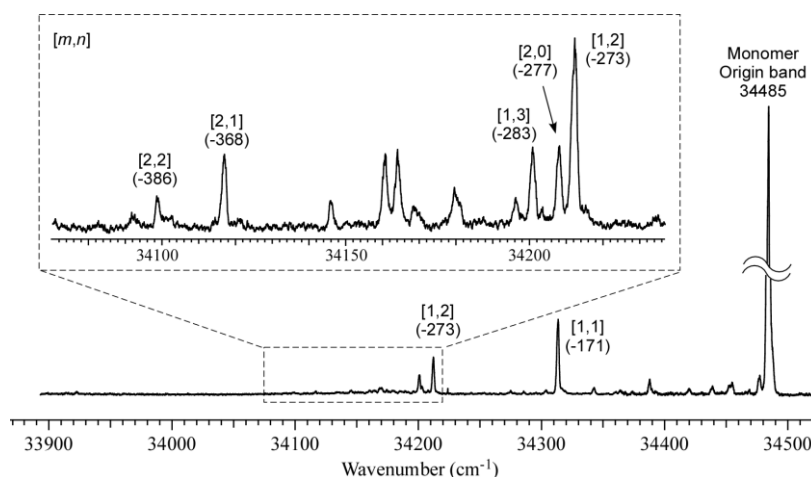
Noda らの酢酸溶液中の IDz の発光スペクトルの解析より、励起状態プロトン移動による 2H 体の生成が報告されている[1]。そこで我々は、IDz と酢酸との水素結合クラスターの研究の前段階として、IDz-(H₂O)_n クラスターに注目し、溶媒分子数制御のもとで溶媒和構造と電子励起状態に関する知見を得るために、電子スペクトル及び振動スペクトルの測定を行い、水和数の増大による異性化の可能性について量子化学計算の結果を基に議論した。さらに、二量体やさらにそれに水和したクラスターも観測されたので併せて報告する。

[実験] ジェット冷却された IDz 溶媒和クラスターは、水蒸気を含んだ He バッファー気体と共に IDz 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。なお IDz の蒸気圧を大きくするため約 360 K に加熱した。それらに波長可変の紫外光を照射し、発する蛍光強度を光電子増倍管で検出することでレーザー誘起蛍光(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、紫外光の 50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引することで、蛍光検出赤外(FDIR)スペクトルを測定した。IDz 単量体とその溶媒和クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 package を利用し、DFT 計算(B3LYP/6-311++G(d,p)レベル)で行った。調和振動数計算の際の scaling factor は、ID や BI 単量体の NH 伸縮振動(ν_{NH})をよく再現する 0.9601 を採用した。

[結果と考察] 図 2 に IDz_m-(H₂O)_n クラスターの LIF スペクトルを示す。34485 cm⁻¹ の非常に強いピークは単量体の origin band であり、低波数側に複数のバンドが観測されている。図中の数値はそれらのバンドの単量体からのシフト値を示す。帰属されたバンド以外に複数のバンドが観測されたが、Jalviste らの UV-UV ホールバーニングスペクトルと共鳴多光子イオン化スペクトルとの比較から[2]、単量体のホットバンドまたはより多くの溶媒分子が結合したクラスターに由来する

ことが分かった。IDz に水和する水分子数が増えた場合、電子遷移シフトは徐々に小さくなり、この傾向は二量体への水和成長においても同様に観測される。

次に、図中の $[1,n]$ ($n = 0-3$) で示したクラスターの電子遷移に紫外光を固定して得られた FDIR スペクトルを図3に示す。実測のスペクトルの下に、図2 IDz_m-(H₂O)_n クラスターの LIF スペクトル、()内の数値は単量体からのシフト値。挿入図は 34150 cm⁻¹ 付近を拡大したスペクトル



体と 2H-体のクラスターの振動スペクトルをそれぞれ赤、緑のスティックスpektrumで表す。調和振動数計算で採用した scaling factor は、一般的なインドール誘導体の ν_{NH} を再現するように選択しているため、IDz 単量体や弱く水素結合したクラスターにおける ν_{NH} はかなり良い一致を示すと予想される。そこで、実測の振動数と計算されたスペクトルを比較すると、 $[1,n]$ ($n = 0, 1$) の 2H-体の計算値は実測に対して大きく低波数側にずれていることから、これらのクラスターは 1H-体であると結論できる。また、単量体から一つの溶媒分子が水素結合することによる ν_{NH} の低波数シフトは約 65 cm⁻¹程度であり、BI や ID の場合の低波数シフト値(-110, -87 cm⁻¹ [3])に比べて小さい。

これはクラスターが環状構造を形成し、NH...O 水素結合が最も強くなる配向に向いたためである。さらに水和が進んだクラスターにおける赤外スペクトルでは、水素結合した振動バンドが一様に低波数シフトしていくことから、溶媒和構造は NH 基から溶媒分子を介して環中の N 原子に水素結合ネットワークを形成する環状構造をとり、その水素結合ネットワークが成長していくことが分かる。さらに、計算結果において 2H-体の水素結合した振動バンドが 1H-体よりも低波数に現れ、水素結合の強度は 2H-体の方が強いことが予想される。

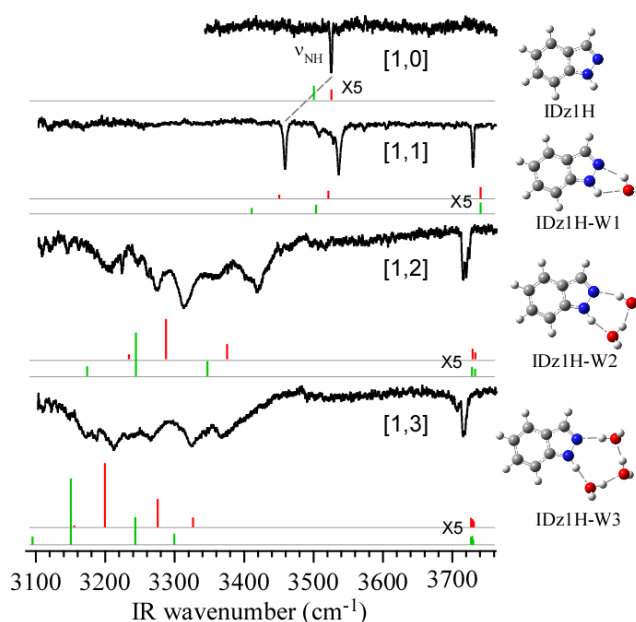


図3 IDz₁-(H₂O)_n クラスターの FDIR スペクトル及び DFT 計算から得られた振動スペクトル(赤線は 1H-IDz 体、緑線は 2H-IDz 体のクラスター構造のスペクトル). 右の挿入図は構造最適化から得られた 1H-IDz クラスター構造。

IDz の二量体は、二つ水素結合により強固に結合し、対称中心を持つ構造をとるが、さらに水和が進む場合は、その二つの水素結合の間に入り込むことが分かった。当日は、詳細な解析も含めて発表する。

[参考文献] [1] M. Noda, N. Hirota, M. Sumitani, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* **89**, (1985) 399-401.

[2] E. Jalviste, S. Dziarzhyski, and F. Temps, *Z. Phys. Chem.* **222**, (2008) 695-714.

[3] J. L. Camey, F. C. Hagemeister, and T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108**, (1998) 3379-3382.