

3A15

水和構造の違いによるベンゾオキサゾールクラスターの電子遷移への影響

(福岡大・理) 山田 勇治, 馬渡 浩太, 中山 慶純, 仁部 芳則

Effect of hydration-structural difference on electronic transition of benzoxazole clusters

(Fukuoka Univ.) Yuji. Yamada, Kouta. Moutai, Kyojun. Nakayama, Yoshinori. Nibu

[序論] ベンゾオキサゾール(BO) はフルノキサプロフェン等に代表される医薬品の出発物質として様々な研究が進められている。また、複素芳香族環中に窒素原子と酸素原子を持ち、2種類の水素結合サイトを有する点から、溶媒和による複素芳香環への影響を分光学的に調べる良いモデル分子である。これまで、当研究室において超音速ジェット中に生成した BO 水和クラスター(BO-W_n; n=1-3)のクラスター構造を赤外分光を用いて明らかにしてきた。今回は、溶媒分子数変化に伴う電子遷移の変化のみならず、溶媒分子の配向の違いによる大きな電子遷移の変化を観測し、その原因が BO の五員環と六員環の CH 基との CH-O 水素結合の違いに起因していることが明らかになったので報告する。なお、クラスター構造の決定には、溶媒分子の環境に鋭敏な OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測の他に、BO 発色団に敏感であると考えられる CH 伸縮振動領域の測定も行った。その際、CH 伸縮振動領域に現れると予想される OH 変角振動バンドの倍音の有無を確かめるために、溶媒分子である水を重水に変えたクラスターにおいても赤外スペクトルを測定し、バンドの帰属と構造解析を行った。

[実験] ジェット冷却された BO 水和クラスターは、水蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BO 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。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に紫外波長を固定し、紫外光の 50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引しながら蛍光の減衰をモニターすることで、異性体選別を可能とする蛍光検出赤外(FDIR)スペクトルを測定した。量子化学計算は全て Gaussian 09 package を利用した。BO 単量体及び水和クラスターの電子基底状態(S₀)の構造最適化と振動数計算は、DFT 計算(B3LYP 又は M06-2x/6-311++G(d,p)レベル)で行った。一方、第一電子励起状態(S₁)の構造最適化・振動数計算は TD(Time Dependent)-DFT 計算を利用し、さらに S₁-S₀間のゼロ点振動準位のエネルギー差を求め、LIF に観測される 0-0 バンドと比較した。

[結果と考察] Fig.1 に、BO 蒸気のみ(a)及び水を含んだ条件(b)で測定された LIF スペクトルを示す。水を含むことで 4 つの新たなバンドが現れた。これらのクラスター構造を決定するために、それぞれのバンド強度をモニターしながら測定された FDIR スペクトル(OH 伸縮振動領域)を Fig. 2 に示す。実測のスペクトルの下部に

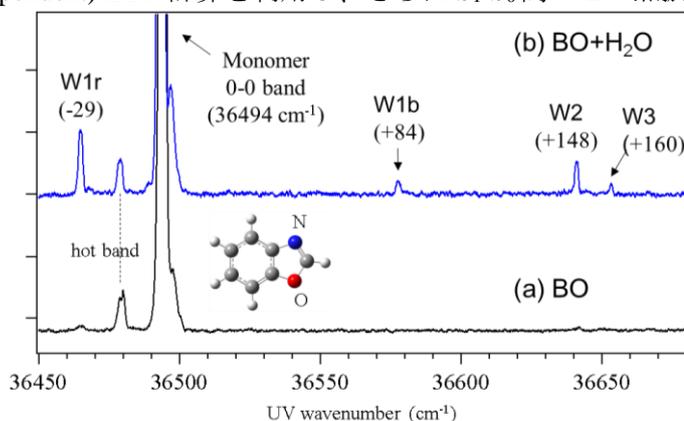


Fig.1 BO-W_n (n=1-3)の LIF スペクトル, 図中の括弧内の数字は単量体からのシフト値

示したスティックスペクトルは DFT 計算で得られた安定構造における振動解析の結果を示している。得られたクラスター構造は挿入図で載せている。W2 と W3 は五員環の CH 基が CH-O 水素結合を形成し、水分子が複素環中の窒素原子と強い水素結合を形成するリング構造であることが分かる。一方、1:1 クラスターには水の配向が異なる異性体が存在し、五員環または六員環の CH 基との CH-O 水素結合によって区別される。

しかしながら、OH バンドの帰属からだけで水分子の配向の僅かな違いを帰属することは不十分だと考え、CH-O 水素結合に敏感である CH 伸縮

振動領域のスペクトル(Fig. 3)で比較を行った。W2 と W3 では強い吸収バンドが 3100 cm^{-1} 付近で観測され、水素結合した五員環の CH の伸縮振動と帰属される。もう一方で、W1r と W1b の 3200 cm^{-1} 付近にも強い吸収バンドが観測されたが、重水とのクラスターには現れないことから、観測されたバンドが OH 変角振動の倍音によるものだとわかった。計算から得られた W1_C6HN の水素結合した CH バンドの強度は他の Free CH バンドと同程度であり、バンドとして十分な強度を持たないことを考慮すると、W1b の 3150 cm^{-1} 付近のバンドは W1_C5HN の水素結合した五員環の CH 伸縮振動バンドと帰属され、OH 領域のスペクトルからの予想と一致した。すなわち、1:1 クラスターの電子遷移に関して六員環の CH 基と水素結合を形成する場合は低波数側に、他方五員環の場合は高波数側にシフトするという興味深い結果が得られた。

詳細は発表で述べるが、DFT 計算から得られた 0-0 バンドのシフト値もこの実測を再現しており、この帰属を支持する。電子遷移に関わる分子軌道を比較した結果、このシフトの違いが、W1r における六員環の π 軌道と水分子との相互作用による π 軌道の不安定化に起因することがわかった。

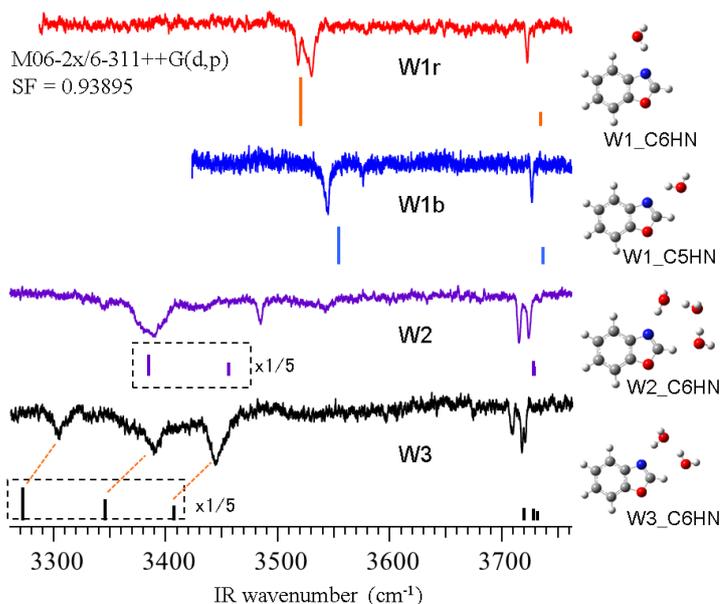


Fig.2 BO-(H₂O)_n クラスターの OH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル及び DFT 計算から得られた振動スペクトル. 挿入図は構造最適化から得られたクラスター構造.

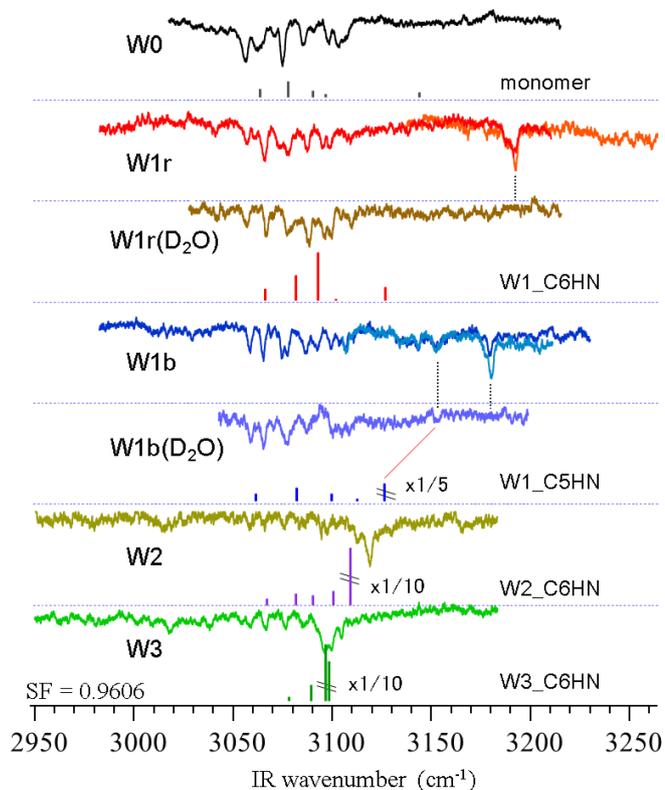


Fig.3 BO-(H₂O)_n 及び -(D₂O) クラスターの FDIR スペクトル及び DFT(M06-2x/6-311++G(d,p))計算から得られた振動スペクトル.