

4-アザベンズイミダゾール- M_n ($M=H_2O, CH_3OH$) クラスターの
幾何構造と水素結合相互作用の研究(九大院理, 分子研*) ○三好理子, 恵谷優子, 井口佳哉*,
釘崎瞳, 山本典史, 西信之*, 関谷博

【序論】核酸塩基の一つであるプリンと極性分子との水素結合相互作用の研究は物理化学的だけでなく生物学的にも興味深い。しかし、プリンの蛍光量子収量が小さいために、電子スペクトルの測定に蛍光分光法を適用するのは困難である。そこで、本研究では、モデル分子として4-アザベンズイミダゾール (4ABI) に着目して、極性分子との水素結合相互作用について調査した。

【実験】超音速ジェット中で、4ABIと H_2O 及び CH_3OH のクラスターを生成させ、蛍光励起 (LIF)、分散蛍光、ホールバーニング、及びIR-dipスペクトルの測定を行った。クラスターのサイズは質量スペクトルの測定を行うことによって同定した。

【結果及び考察】4ABIには、水素原子が結合する窒素原子の位置が異なるN(9)H、N(7)H、N(4)H構造の異性体が存在し、それぞれに複数の結合部位が存在する。LIFスペクトルのバンドオリジンをモニターして得られた $4ABI-(CH_3OH)_n$ ($n=1,2,3$)のIR-dipスペクトルを図1(a)-(c)に示す。溶媒分子のOH基の数と同数の吸収が現れることから、観測されている吸収を溶媒分子のOH伸縮振動に帰属した。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVDZ) による計算から、 $4ABI-(CH_3OH)_n$ ($n=1,2,3$)は、N(9)H構造の4ABIと CH_3OH が環状の水素結合を形成する構造が最安定であることが示された。これらの構造を基に行った計算により得られたIRスペクトルが、IR-dipスペクトルを良く再現することから、環状構造の $4ABI[N(9)H]-(CH_3OH)_n$ ($n=1-3$)が観測されていると結論した。以上の結果をもとに、図1 (d)-(g)に示した $4ABI-(H_2O)_n$ ($n=1,2,4$)のIR-dipスペクトルについて考察する。1:1クラスターの $3411, 3723\text{ cm}^{-1}$ のバンドを、それぞれ H_2O の ν_1 と ν_3 に、 3377 cm^{-1} のバンドを4ABIのNH伸縮振動に帰属した。 ν_1 は強度が大きく、レッドシフトしていることから、スペクトル(d)は、 H_2O がプロトン供与体と受容体となる環状構造の $4ABI[N(9)H]-(H_2O)_1$ によると考えられる。1:2クラスターの2つの異性体のIR-dipスペクトルには、 $3100\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 領域にブロードな吸収を与えている。この吸収は、水素結合により吸収線幅が広がった複数のOH伸縮振動のバンドの重なりによると推定される。OH伸縮振動の大きなレッドシフトは、 $4ABI-(CH_3OH)_n$ ($n=2,3$)と同様な環状構造の強い水素結合に起因することを示唆している。1:4のクラスターのスペクトルは、他のクラスターのスペクトルとは異なり、 $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ に吸収がみられ、環状構造が示唆される他の系列にみられた $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ に空白の領域がないことから、4つの H_2O による大きな環状水素結合構造をとらないと予測される。

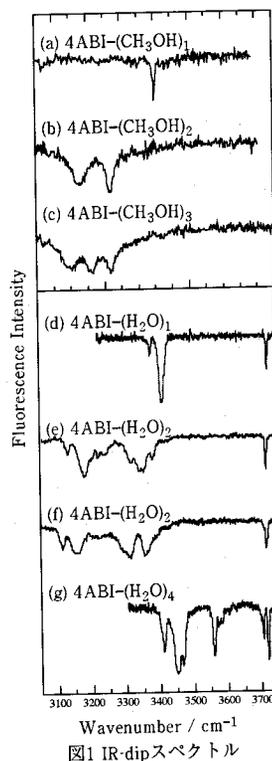
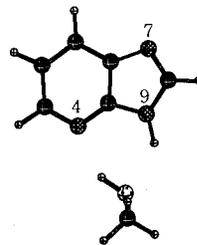


図1 IR-dipスペクトル

図2 $4ABI[N(9)H]-(CH_3OH)_1$ の構造