

## 2P033 2 - フルオロピリジン - エタノールクラスターにおける構造異性体の研究

(福岡大・理) 仁部 芳則, 天本 貴美, 岡本 臣史, 田中 久美, 島田 廣子

序) エタノールは OH と C-CH<sub>3</sub> 軸間の相対的な配向によって anti-, gauche- の 2 種類の異性体が存在する。フェノールと - エタノール 1:1 クラスタにおいて、エタノールの構造異性体に基づく 2 種類のクラスターが存在すると報告されている。<sup>1)</sup> この場合フェノールはプロトンドナーとして働く。以前我々はプロトンアクセプターであるピリジン骨格をもつ 2 - フルオロピリジン (2FP) とエタノールの 1:1 クラスタにおいても同様の異性体が存在することを報告した。<sup>2)</sup> しかし、OH 伸縮振動領域のみのスペクトルからは、anti- 体、gauche- 体の異性体の帰属を明確に決定することはできなかった。そこで、今回は 2FP とエタノールクラスターの OH 伸縮振動に加えて、CH 伸縮振動領域のスペクトルを測定した。これらの観測結果と分子軌道計算の結果と比較することによりこれらのクラスター構造の帰属を試みた。

実験及び計算) 実験はすべて超音速自由噴流中で行った。蛍光検出による赤外 - 紫外 2 重共鳴分光法(FDIR)によって、クラスターの CH 及び OH 伸縮振動領域のスペクトルを測定した。複雑な CH 伸縮振動の帰属を行うために、エタノールの CH<sub>2</sub> または CH<sub>3</sub> を重水素置換し、2FP とのクラスターの赤外吸収スペクトルを観測した。これらのクラスターの安定構造及び振動構造は九州大学の高性能演算サーバー上の Gaussian03 によって、B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算を行い観測値と比較した。振動数計算は非調和性まで考慮して行い、得られた計算結果をそのまま実験値と比較した。

結果と考察) 図 1 に 2FP とエタノール混合気体の LIF スペクトルを示している。free の 2FP の 0-0 バンドは 39019cm<sup>-1</sup> に現れる。このバンドより低エネルギー側に現れた数本のピークが 2FP のクラスターによるものである。以前の研究から a, b, c の 3 本のバンドは 2FP-エタノール 1:1 クラスタによるピークであり、d のバンドは不純物として存在する水との 1:1 クラスタである。a, b, c 3 本のピークのうち a, c が同一種類のクラスターによるピークであり、b はクラスターの異性体によるピークであることが uv-uv, uv-IR の 2 種類のホールバーニングスペクトルより確認された。これら 2 種類のエタノールクラスターの出現は、フェノール同様エタノールの構造異性体に基づくものであると考えられる。

図 2 はそれぞれ LIF スペクトルにおいて a または b のバンドをプローブして測定した CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルである。2 つのスペクトルは明らかに異なっており、OH 伸縮振動領域のスペクトル同様、CH 伸縮振動領域においても、異性体によってかなり振動構造が異なることが示された。この 2 つのスペクトルの構造はフェノール - エタノールの 2 種類のクラスターにおいて観測されたスペクトルとも異なっており、エタノール分子はクラスターを形成した場合、構造異性体間及びプロトンの供与体が受容体かによっても CH 伸縮振動領域の振動構造が異なることが分かった。これは水素結合に直接は関与しない CH 基においても水素結合の形態によって CH 伸縮振動の振動数及び強度が変化することを示している。従って、凝集相において CH 伸縮振動の振動数変化から分子間相互作用について議論する場合、必ずしも CH が直接相互作用しなくても振動数は変化することも考慮して解析する必要があることを示している。

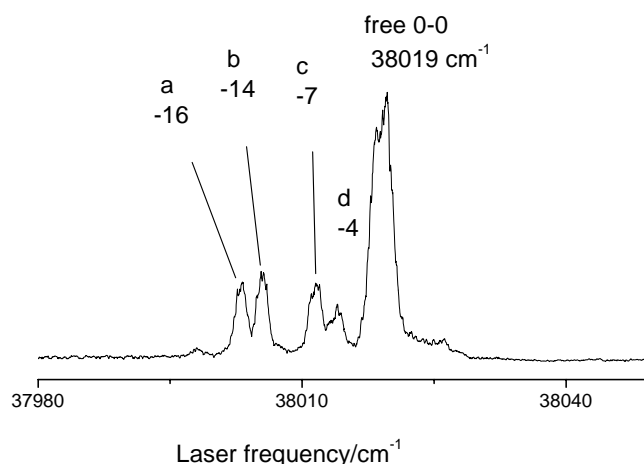


図 1 2FP-エタノール混合気体の LIF スペクトル

図2には計算によって得られたスペクトルも示しているが、計算結果と観測結果を比較して、直ちに構造異性体の帰属を行うことは困難である。従って、メチル基、メチレン基を重水素置換したスペクトルを測定した。

図3にはメチル基のCH<sub>3</sub>を重水素化した2FP-エタノールクラスターのCH伸縮振動領域のスペクトルを計算結果と共に示す。この領域に現れる振動はCH<sub>2</sub>の伸縮振動であるから2本のピークが予想されるが、(a)では3本のピークが現れている。従って、このうちの1本は非調和性相互作用によって出現した倍音または結合音によるバンドである。振動数計算からanti-体のCH伸縮振動はgauche-体より低振動数側に現れることが予想されるので、図3(a)において3本のどのバンドが非調和性相互作用によって出現したバンドであるとしても、図3bのピークは相対的にaのピークより低エネルギー側に現れていることが分かる。従って、計算との比較からbのスペクトルがanti-体によるものと考えられ、aバンドがgauche-体によるものと帰属することができる。図2をよく見ると2970cm<sup>-1</sup>付近のメチル基のCH伸縮振動の分裂はbで小さくaで大きい。この結果は上記の帰属とよく対応している。図2においてa(gauche-体)のスペクトルの振動構造はb(anti-体)に比べて複雑になっている。また、計算から得られた各CHの伸縮振動モードを見てみるとanti-体はCH<sub>2</sub>とCH<sub>3</sub>のモードが比較的良好に分離しているのに対して、gauche-体はCH<sub>2</sub>とCH<sub>3</sub>のモードの分離がよくない。異性体間でのこのようなモードの違いが低振動数の倍音や結合音との非調和性相互作用の違いを与えている可能性がある。

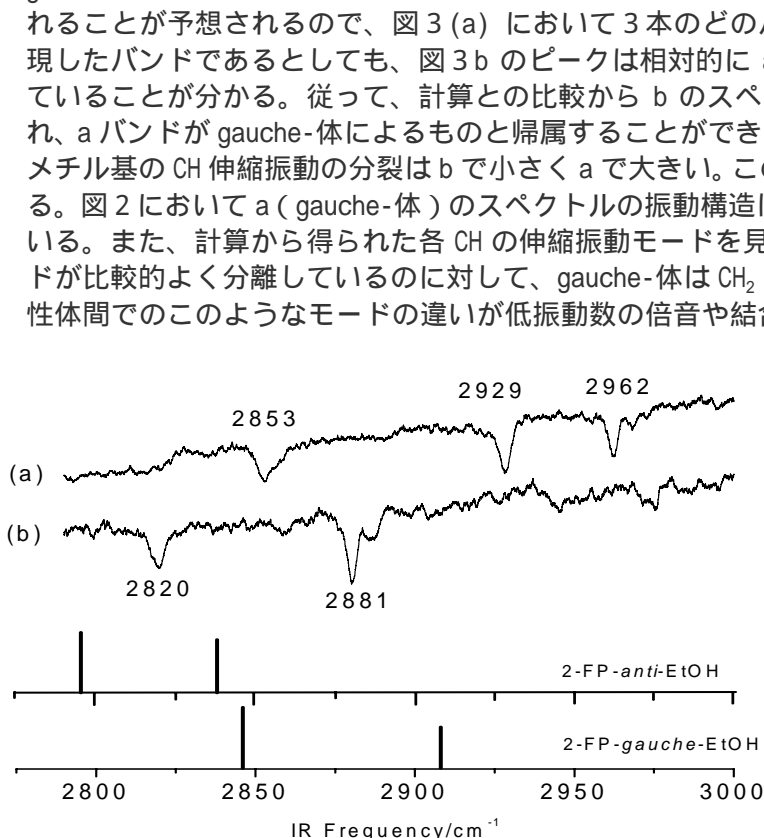


図3 CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH-2フルオロピリジンクラスターのCH伸縮振動領域の測定結果及び計算結果

- (a) 図1のバンドaをプローブ  
 (b) 図1のバンドbをプローブ

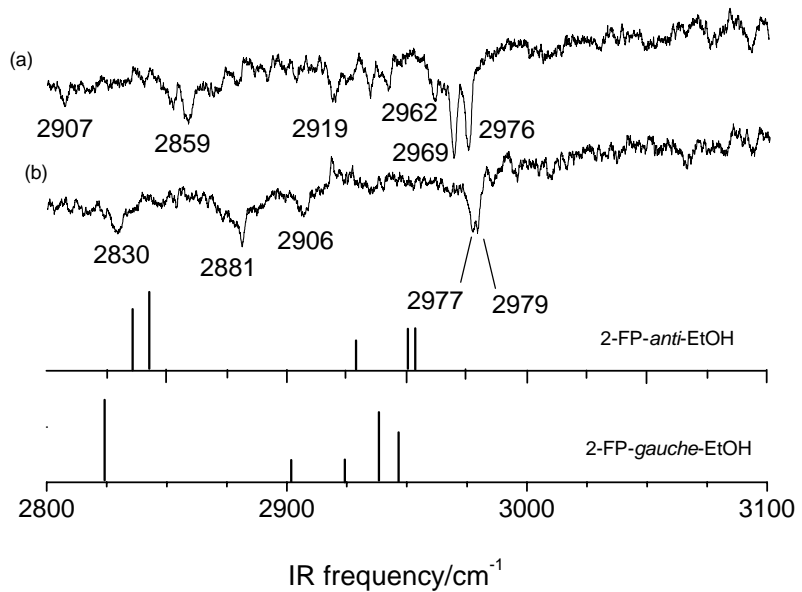


図2 2FP-エタノール1:1クラスターの赤外吸収スペクトル及び計算結果

- (a)図1のバンドaをプローブ(b)バンドbをプローブ

CH<sub>2</sub>を重水素化したスペクトルについても測定を行ったが、CH<sub>3</sub>を重水素化した場合に比べ、計算結果との間に顕著な対応は見いだせなかった。

講演ではこの帰属結果を基にanti-体、gauche-体よるクラスターの構造、水素結合の差異等について議論し、さらにこれら非調和性まで含めた場合の振動数計算の妥当性についても検討したい。

#### 文献

- 1) J. Phys. Chem. A, 5918 103 (1999)
- 2) 分子構造総合論会 2P144 (2005, 東京工業大学)