

2-フルオロピリジンクラスターの励起状態における

分子間相互作用

(福岡大・理) 坂井麻希子[#]、仁部芳則

【序】これまで当研究室では、2-フルオロピリジン(2FP)と水¹⁾やメタノールとの水素結合クラスターについて研究を行ってきた。今回は、水メタノールに比べて水素結合能の小さいクロロホルムおよびジクロロメタンと2FPのクラスターの蛍光励起(LIF)スペクトルおよび赤外吸収(IR)スペクトルを観測した。さらに、これらのクラスターの励起状態におけるOHまたはCH伸縮振動を観測し、LIFスペクトルの測定結果と併せてこれらのクラスターの S_0 , S_1 状態における分子間相互作用について検討した。

【実験】約4 atmのHeキャリアーガスを用いて、2FPとクロロホルム等を真空チャンバー内に噴出させてクラスターを生成させた。赤外吸収スペクトルについては、赤外パルスレーザーを紫外レーザーの(1)50 ns前、(2)0 ns(ほぼ同時)、(3)5 ns後に照射し、 S_0 状態および S_1 状態からの振動スペクトルを得た。また、分子軌道計算はGaussian03を用い、クラスターの安定構造を求めた。

【結果と考察】2FP-CHCl₃クラスターと2FP-CH₂Cl₂クラスターのLIFスペクトルを図1に示す。freeの0-0バンドは38019cm⁻¹に現れるが、図1より、これらのクラスターの0-0バンドは波数側にシフトすることがわかる。これは、 S_0 状態よりも S_1 状態の方が、安定化エネルギーが大きいことを示している。分子軌道計算による最適化構造をみると、これらのクラスターはいずれも、CとNが結合していることが分かった。フェノールの場合、 S_0 - S_1 遷移のレッドシフトの大きさは水素結合の大きさに比例する²⁾

という結果が報告されている。しかし、今回の場合、水素結合能の大きいH₂OやMeOHより、水素結合能の小さいCHCl₃やCH₂Cl₂とのクラスターの方が大きくレッドシフトしている事がフェノールの場合と異なっている。

さらに、詳しく調べるために、2FP-CHCl₃や2FP-CH₂Cl₂の赤外吸収スペクトルを測定した。それを図2に示す。クラスターを形成することでfreeのCH伸縮振動に比べて幾分シフトしている。しかし、 S_0 状態と S_1 状態における振動数の差は小さい。計算で得られた結合エネルギーと今回の実験結果を、2FP-H₂Oと2FP-MeOの結果と共に表1に示す。クラスター形成によるfreeの分子からのCHやOHの振動数シフトは、水素結合の強さに関係している。しかし、表よりこれら

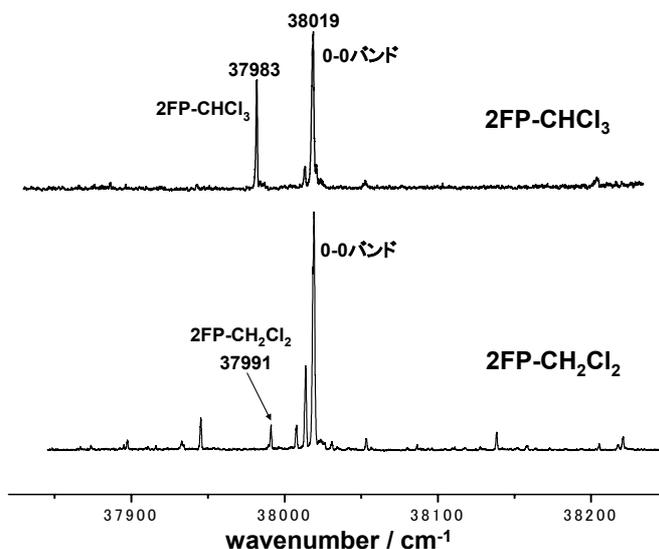


図1 2FP クラスターの LIF スペクトル：矢印のピーク以外のピークは不純物によるピーク

のシフトの大きさと $S_0 - S_1$ 遷移のシフトには、相関が見られない。つまり、 $S_0 - S_1$ 遷移のシフトにはフェノールで観測されたような水素結合による安定化はあまり寄与していないと結論される。

そこで、 $S_0 - S_1$ 遷移のシフトがどのような物理量に相関しているのか調べるために、 $S_0 - S_1$ 遷移のシフトと水素結合する分子の双極子モーメントや分極率に対してプロットした。

(図3、図4) 図3より、双極子モーメントの大きな水やメタノールではLIFのシフトは小さく、相関はみられない。図4から、分極率の大きさはLIFのシフトの大きさとよく相関している。このことから、水素結合や双極子

双極子相互作用による安定度の大きさは、 S_0 状態と S_1 状態では差はあまりないと結論される。一方、分極率と強く相関しているということは、2FP

の双極子 誘起双極子の相互作用が両状態で異なっていると考えられる。つまり、電子の励起による2FPの双極子と、結合した分子の誘起双極子との相互作用が S_1 状態において強くなっていると結論される。これは、フェノールで観測された結果と異なっており、非常に興味深い現象である。また、これが複素芳香環をもつ一般的な現象であるのか、それともこの分子特有のものであるのか興味深い。

【参考文献】

1) 例えば Y. Nibu, R. Marui and H. Shimada, *Chem. Phys. Lett.*, **442**, 7 (2007)

2) A. Fujii, T. Ebata and N.

Mikami, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10124 (2002)

#現所属 九大総理工

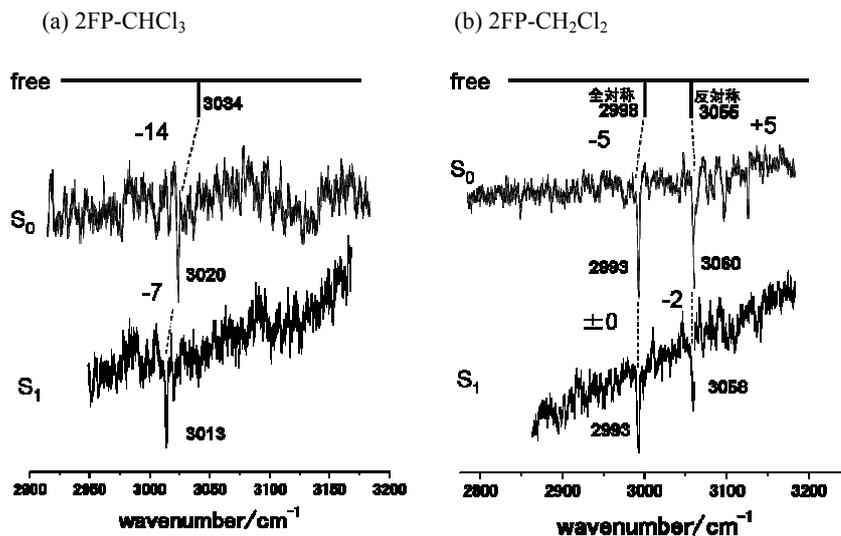


図2 赤外吸収スペクトル

表1 IR スペクトルシフト、LIF スペクトルシフトおよび結合エネルギー

	OHおよびCH領域のIRスペクトルのシフト (cm ⁻¹)		LIFシフト (cm ⁻¹)	結合エネルギー (kcal mol ⁻¹)
	free→クラスター(S ₀)	S ₀ →S ₁		
2FP-H ₂ O	-126	-6	-4	4.3
2FP-MeOH	-159	-7	-11	4
2FP-CH ₂ Cl ₂	全対称: -5 反対称: +5	全: ±0 反: -2	-28	2.5
2FP-CHCl ₃	-14	-7	-36	3.3

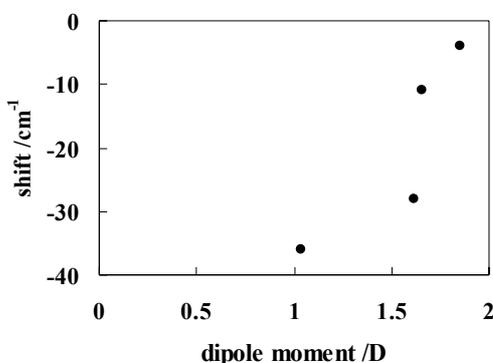


図3 双極子モーメント vs. LIF シフト

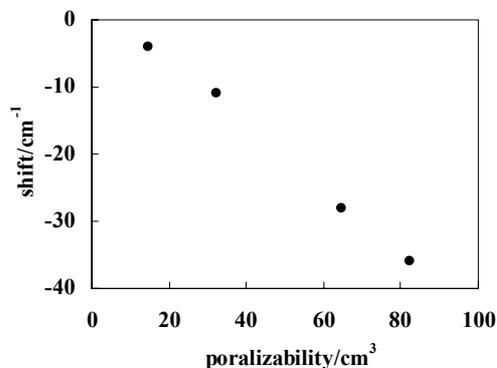


図4 分極率 vs. LIF シフト