

## 2-フルオロピリジン-メチル誘導体-水クラスターの研究 メチル基に及ぼす水素結合効果

(福岡大院・理) 有浦 正記, 仁部 芳則

【序論】これまで当研究室では、ピリジンのフッ素置換体である2-フルオロピリジン(FP)の水クラスター-FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の構造について研究を行ってきた。今回、FPの3位又は、6位をメチル基で置換した2-フルオロ,3-メチルピリジン(3MP)、2-フルオロ,6-メチルピリジン(6MP)の水クラスター3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の電子スペクトルを測定し、メチル誘導体の置換位置の違いによる、クラスターの構造及び、メチル基のCH伸縮振動が水とのクラスター形成によって受ける影響について検討した。

【実験】超音速自由噴流中において、レーザー蛍光励起(LIF)法、赤外-紫外二重共鳴法を行い、クラスターごとの電子スペクトル及び、赤外吸収スペクトルを測定した。Gaussian03を用い、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルで基底関数重なり誤差(BSSE)を考慮した分子軌道計算を行い、実験値と比較した。

### 【結果と考察】

#### [3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)]

Fig.1にFP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>、Fig.2に3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の安定構造を示す。Fig.3に3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)クラスターのOH伸縮振動領域のIRスペクトルを示す。矢印はFP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>で観測されたピークの位置である。

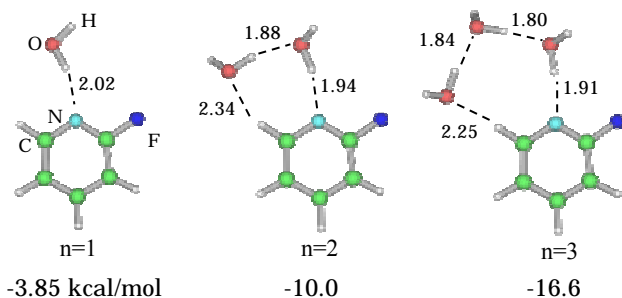


Fig.1 FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)の安定構造と安定化エネルギー

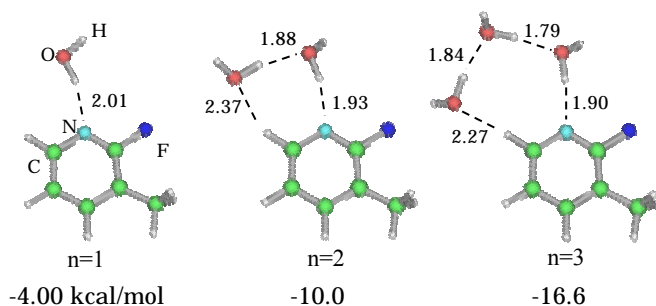


Fig.2 3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)の安定構造と安定化エネルギー

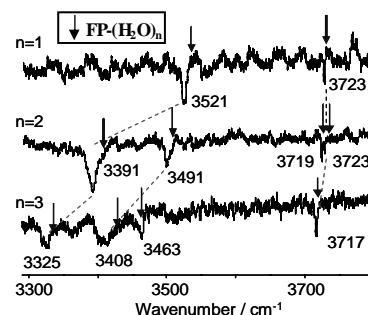


Fig.3 3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>のOH伸縮振動(IR)

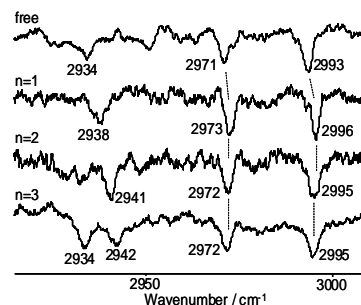


Fig.4 3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>のCH伸縮振動(IR)

3500cm<sup>-1</sup>付近より低波数側は、すべて水素結合した水のOH伸縮振動のピークである。n=1~3クラスターになると、水素結合した水のOH伸縮振動はFP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>に比べて低波数側へシフトしていた。このことからFPはメチル基置換することで、水素結合が強くなることが分る。つまりN原子上の孤立電子対の水素結合能が大きくなると結論される。分子軌道計算の結果も、3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の方が安定化エネルギーが大きく、N原子と水のH原子との距離が短く、実験結果と計算結果はよく対応している。

Fig4 にメチル基の CH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> は free→n=1~3 となるにつれ、free の 2934cm<sup>-1</sup> 領域(メチル基の対称伸縮振動)の構造がわずかに変化した。クラスターの構造は、メチル基と水分子が空間的に離れており、直接は相互作用しない。メチル基の CH 伸縮振動は 3 本現れるはずであるが、n=3 のスペクトルには 4 本現れており、これは低振動数の振動の倍音や、結合音とのフェルミ共鳴によるものであると考えられるが、クラスターの形成はこの相互作用を変化させている。つまり、水とのクラスター形成は CH 伸縮振動の非調和性相互作用を変化させると結論される。

#### [6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)]

Fig.5 に 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の安定構造と安定化エネルギーを示す。n=2,3 クラスターは、6 位のメチル基の H 原子と水の O 原子の距離が近く、水素結合的な相互作用がある。Fig.6 に 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3) クラスターの OH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。矢印は FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> で観測されたピークの位置である。

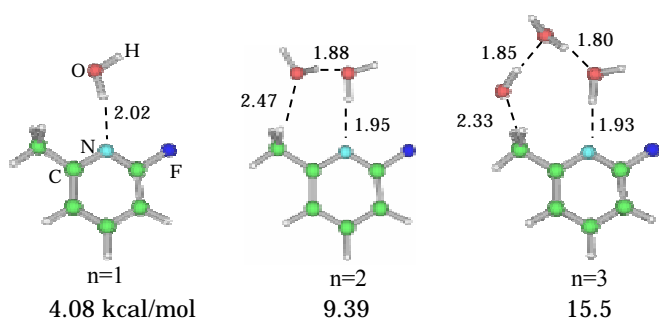


Fig.5 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1~3)の安定構造と安定化エネルギー

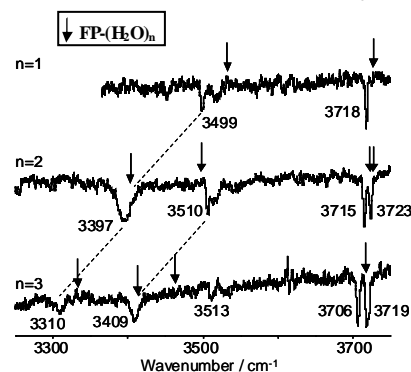


Fig.6 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の OH 伸縮振動 (IR)

3500cm<sup>-1</sup> 付近より低波数側は、すべて水素結合した水の OH 伸縮振動のピークである。外側の水ほど、水素結合している OH の振動数は上がることが分った。FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> を比較すると、n=1 クラスターでは 6MP-H<sub>2</sub>O の方が低波数側にピークが観測された。これは 3MP と同様、メチル基置換により窒素原子上の孤立電子対の水素結合能が大きくなったためである。計算による安定化エネルギーも、FP-H<sub>2</sub>O より 6MP-H<sub>2</sub>O の方が大きい。

n=2,3 クラスターでは、N 原子から数えて 2 番目もしくは 3 番目の、メチル基の隣にある水の OH 伸縮振動のピークは、6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) の方が高波数側に観測された。つまり、メチル基のすぐ隣の水に関しては 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) の方が水素結合が弱いことが分る。これは、n=1 に関しては FP-H<sub>2</sub>O に比べて安定化エネルギーが大きいにもかかわらず、ピリジン環の 6 位の位置にメチル基があるために、n=2,3 クラスターでは FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) や 3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) の様に水分子が安定な配構を取れないためと考えられる。計算による安定化エネルギーも 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) の方が FP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) や 3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=2,3) よりも小さい。

Fig.7 にメチル基の CH 伸縮振動領域の IR スペクトルを示す。3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 同様、クラスターの形成によって、この領域の振動構造に変化がみられた。特に、Free→n=1~3 となるにつれピーク幅が広がっている。3MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のピーク幅は、クラスターによってあまり変化しない。これはメチル基と水が直接相互作用している結果であると考えられる。

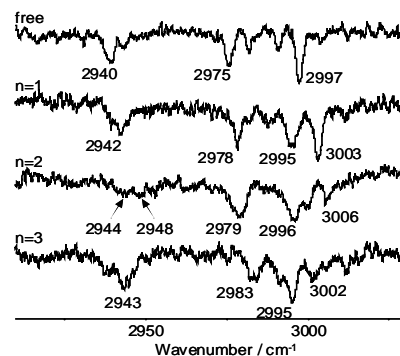


Fig.7 6MP-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の CH 伸縮振動 (IR)