

2P043

2-フルオロピリジン - メタノール,水混合クラスターの研究

(福岡大理) 橋村高明、仁部芳則

【序論】ピリジン誘導体は生体内に広く存在しており、ピリジン骨格が非共有電子対をもっているため水などと容易に水素結合を形成する。従ってピリジン骨格の水素結合の研究は興味ある問題である。ピリジン自体は蛍光を発しないが、当研究室はピリジンのフッ素誘導体が蛍光を発し、水と水素結合を形成することを見出した。これまでに 2-フルオロピリジン (2FP) に水¹⁾、メタノール²⁾ が水素結合したクラスターについて研究してきた。今回は 2FP - メタノール - 水の 1 : 1 : 1 混合クラスターについて研究した。

【実験】超音速自由噴流中において蛍光励起スペクトル及び赤外 - 紫外 2 重共鳴分光法によって、クラスターの電子スペクトル及び赤外吸収スペクトルをクラスターの種類毎に観測した。また、分子軌道計算は非調和性まで考慮して振動数計算を行い、実験と比較した。

【結果と考察】2FP-MeOH,H₂O 混合気体の蛍光励起 (LIF) スペクトルには、2FP-(MeOH)_n, 2FP-(H₂O)_n では観測されなかったバンドが 37933cm⁻¹ と 37934cm⁻¹ に観測され、これらは図 1 に示す 2 種類のクラスターの異性体であると帰属した。図 2 に上記の 2 本のバンド

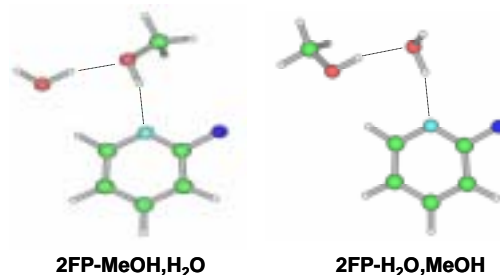


図1 2FP-MeOH,H₂O混合クラスターの構造

ド (a:37933cm⁻¹, b:37934cm⁻¹) に紫外レーザーを固定して得られた赤外吸収スペクトルと振動数の計算値(図 2 下の棒グラフ)を示している。(c),(d) には比較のために 2FP-(MeOH)₂, 2FP-(H₂O)₂ を載せている。計算結果と比較して、水素結合した OH 伸縮振動の振動数、振動数の差から、型、型の構造を図のように帰属した。

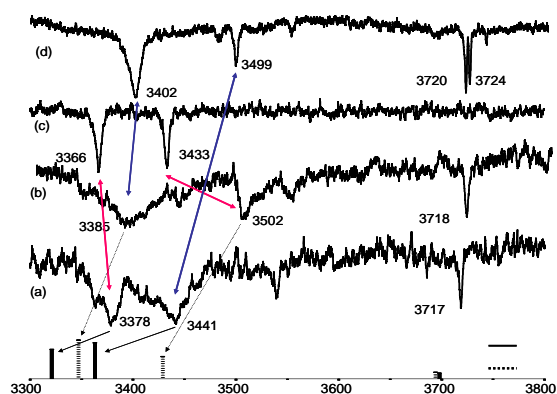


図 2 (a): 型(37933cm⁻¹励起) (b): 型(37934cm⁻¹励起) (c):2FP-(MeOH)₂ (d):2FP-(H₂O)₂ の OH 伸縮振動の赤外吸収スペクトル及び振動数計算

図 3 に 2 本のバンド(a:37933cm⁻¹, b:37934cm⁻¹) に紫外レーザーを固定して得られた CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示す。以前の研究から 2990cm⁻¹ 付近の CH 伸縮振動はメ

メタノールが2個、3個と結合したクラスターを形成する際、外側に結合したメタノールの振動が低波数側に現れることが分かっている。²⁾ よって、低振動数の 2981cm^{-1} が外側についたメタノール(型) 2987cm^{-1} が内側についたメタノール(型)によるものであると結論される。これは上記のOH伸縮振動に対する帰属と一致する。

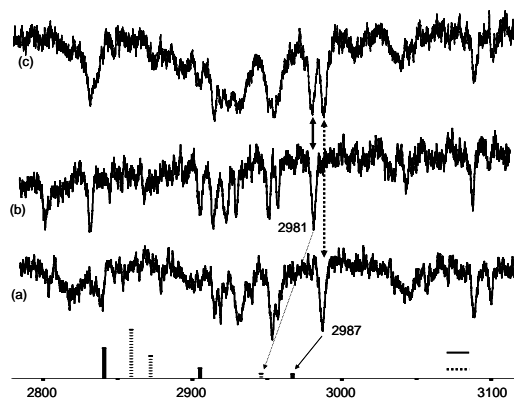


図3 (a): 型(37933cm^{-1} 励起) (b): 型(37934cm^{-1} 励起) (c): $2\text{FP}-(\text{MeOH})_2$ のCH伸縮振動の赤外吸収スペクトル及び振動数計算

これまでの研究から、図2において、 $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ に現れるピークは水素結合した2つのOH伸縮振動である。そのうち、低波数側の伸縮振動はピリジン骨格に水素結合した分子のOH伸縮振動に帰属され、高波数側の振動は外側に水素結合した分子のOH伸縮振動に対応している。図2において(a)と(d)を比べると、両方とも外側に水がついた構造である。外側に結合した水のOH伸縮振動を比較すると (a)では 3441cm^{-1} であり、(d)は 3499cm^{-1} に観測される。これは、ピリジン骨格にメタノールが水素結合した (a)の構造の方が、ピリジン骨格に水が結合した場合に比べて、外側に結合する水の水素結合が強くなったことを示している。また(a)と(c)を比べると、両方とも内側にメタノールがついた構造である。ピリジン骨格に水素結合したメタノールの伸縮振動を比較すると、外側にメタノールが水素結合した(c)の構造の方が 12cm^{-1} 低波数側に出ている。これは、外側にメタノールが水素結合すると、水が結合する場合に比べて、ピリジン骨格に結合したメタノールの水素結合が強くなる。これらの結果は、水素結合においてメタノールの方が水素受容体、供与体としては水よりも強いことを意味している。同様に、(b)と(c)を比較して、外側に水素結合したメタノールのOH伸縮振動を比較すると、結合相手がメタノールの場合が振動数は低い。また、(b)と(d)を比較すると、内側の水のOH伸縮振動について、外側にメタノールがついた場合(構造 (b))の方が、振動数が低くなっており、水の時より水素結合が強くなっていることが分かる。以上の結果より、メタノールと水の水素結合の強さはメタノールの方が強いと結論される。

1) Nibu et al J.P.C 110 9627 (2006)

2) Nibu et al J.P.C 110 12597 (2006)