

分子間相互作用の変化

(福岡大院理^a 九州大総理工^b) ○登優友^a、坂井麻希子^b、山田勇治^a、仁部芳則^a

【序論】水素結合クラスターの電子励起に伴う電子遷移のシフトの値は、電子励起による分子間相互作用の変化を表すよい指標である。昨年我々が分子科学討論会で発表した2-フルオロピリジン(2FP)では、双極子-誘起双極子相互作用が電子励起によって変化する事が分かった^(1,2)。そこで、本研究では、3-アミノピリジン(3AP)、2,6-ジフロロピリジン(DFP)⁽³⁾においても、同様の実験を行った。水、メタノールなどとの比較的強い水素結合を有するクラスターと水素結合能の小さい CH_2Cl_2 , CHCl_3 とのクラスターにおける電子遷移のシフトを調べた。電子励起によって双極子-誘起双極子相互作用が変化するという結果が、ピリジン誘導体における一般的な現象であるか検討した。

【実験】試料に約3~4atmの背圧をかけたHeキャリアーガスを用いてクラスターを生成した。色素レーザーにより電子励起スペクトル(LIF)を測定し、さらに赤外-紫外二重共鳴分光法を用いて、クラスターの赤外吸収を測定した。Gaussian03を用い、B3LYP/6-311++G(d,p)レベルによる分子軌道計算を行い、実験結果と比較し構造決定を行った。

【結果と考察】3APとそれぞれ CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ の混合気体のジェット中におけるLIFスペクトルを図1に示す。図1には試料中に不純物として含まれる水のクラスターのバンド以外に、特徴的なバンドが単量体の0-0バンドから低波数側に現れている。このことからすべての1:1クラスターにおいて、 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事が分かる。さらに、構造を調べるために、赤外吸収スペクトルを観測した。図2に3AP- CH_2Cl_2 、3AP- CHCl_3 クラスターの赤外吸収スペクトルを示す。クラスターのCHバンドは、単量体のバンドから、低波数側へレッドシフトしている事が観測される。これらクラスターの分子軌道計算の結果から、CHがピリジン環のNについた構造であると決定される。フェノールがプロトンドナーとしてクラスターを形成した場合、 $S_1 \leftarrow S_0$ 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という結果が報告されている⁽⁴⁾。しかし、今回の場合、水素結合能の大きい H_2O や MeOH より、水素結合能の小さい CH_2Cl_2 、 CHCl_3 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明らかに異なる。

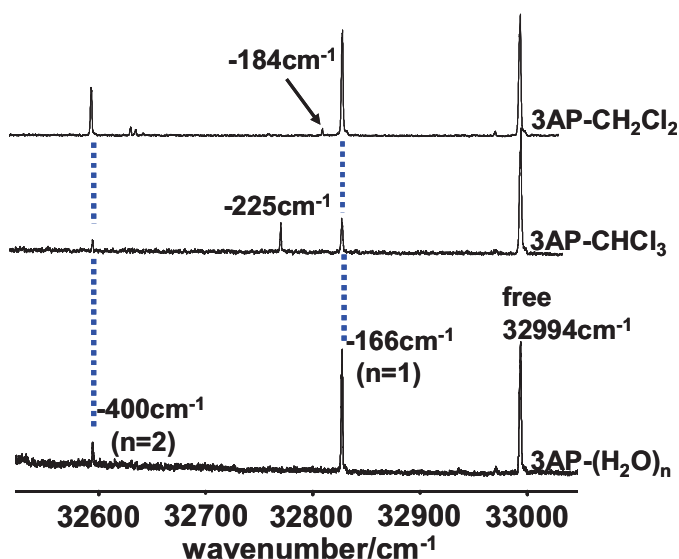


図1 3APクラスターのLIFスペクトル

次にクラスターのOHまたはCH伸縮振動スペクトル及びLIFスペクトルのシフトを3AP- CH_2Cl_2 、3AP- CHCl_3 などの結果と共に表1に示す。クラスター形成による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、表よりこれらの振動数シフトの大きさと $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のシフトには相関が見られない。そこで、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のシフトがどのような物理量に相関しているかを調べるために、水素結合クラスターの0-0

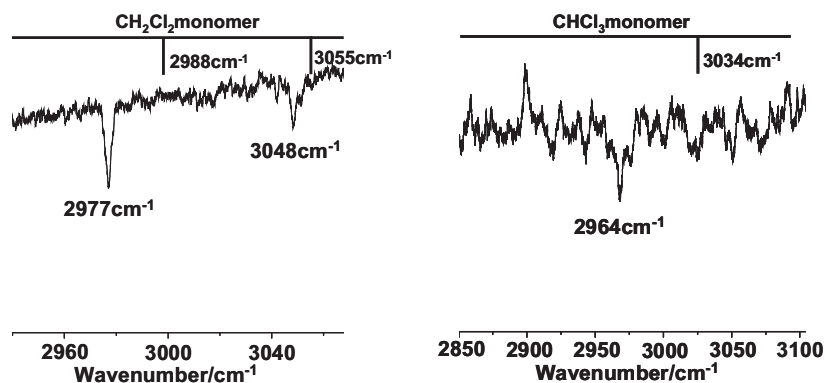


図2 赤外吸収スペクトル

バンドのシフトと双極子モーメントの関係性をプロットした(図3)。 S_0 と S_1 状態における分子間相互作用の違いが、双極子-双極子相互作用に依存するならば、双極子モーメントが大きくなるにつれ、励起状態も大きく安定化し、シフトも大きくなると考えられる。しかしながら、図3では、双極子モーメントが大きくなるにつれ、0-0バンドのシフトは逆に小さくなっている。これは電子励起による安定化エネルギーの変化が水素結合や双極子モーメントに依存していないことを意味する。そこで、シフトの大きさを分極率に対してプロット

表1. クラスターのOHまたはCH伸縮振動スペクトル及びLIFスペクトルのシフト値

3AP	OH及びCH領域のIRスペクトルのシフト(cm^{-1})	LIFシフト(cm^{-1})
	free \rightarrow クラスター(S_0)	
H_2O	-223	-166
MeOH	-160	-192
CH_2Cl_2	全対称: -21 反対称: +7	-184
CHCl_3	-70	-225

すると(図4)、よい相関が見られた。また、2FP及びDFPのクラスターにおいても同様の相関が得られた。これらのピリジン誘導体の電子励起において、双極子-誘起双極子相互作用が強くなっていると結論される。つまり、水素結合及び、双極子-双極子相互作用による安定度の大きさは S_0 状態でも S_1 状態でもあまり差はない。しかし、双極子-誘起双極子相互作用による安定度の大きさは、 S_0 状態よりも S_1 状態の方が大きい事から分かった。

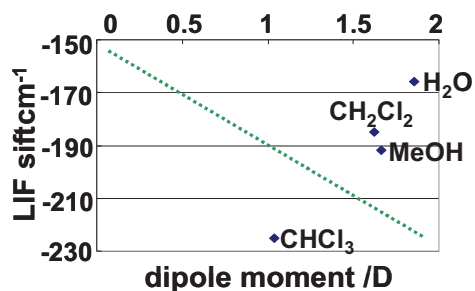


図3 3APクラスターのLIFシフトの双極子モーメントに対するプロット

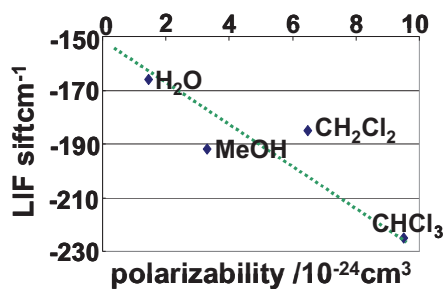


図4 3APクラスターのLIFシフトの分極率に対するプロット

【参考文献】(1)Y. Nibu, R. Marui, H. Shimada, Chem. Phys. Lett. 442, 7 (2007). (2)卒業論文2008 坂井麻希子(福岡大) (3)Y. Nibu, C. Okabe, H. Shimada, J. Phys. Chem A 107, 1945 (2003).

(4)A. Iwasaki, A. Fujii, T. Watanabe, T. Ebata, and N. Mikami, J. Phys. Chem A, 100, 16053 (1996).