

## 気相孤立状態におけるフラン誘導体溶媒和クラスターの研究

(福岡大院・理) 大長繁幸、船木竜太、山田勇治、仁部芳則

【序論】フェノールやインドールのようにプロトドナーとして働く分子の水素結合クラスターに関する研究は数多く行われてきたが、プロトンアクセプターとして働く分子についての研究例は少ない。当研究室では、分子が水素結合する際プロトンアクセプターとして働く複素芳香族化合物である 2-フルオロピリジン(2FP)や 3-アミノピリジン(3AP)などのピリジン誘導体に関する分子間相互作用の研究を行ってきた。今回は、窒素原子に比べ、比較的弱い水素結合を形成すると予測される酸素原子に着目した。そこで Fig. 1 に示すように、芳香環内に酸素原子を含むフラン誘導体であるベンゾフラン(BF)とジベンゾフラン(DBF)を用い、水やメタノールと溶媒和した水素結合クラスターの研究を行った。BF および DBF の水素結合クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを、レーザー誘起蛍光(LIF)法と UV-UV ホールバーニング(UV-UV HB)分光法、蛍光検出赤外(FDIR)分光法を用いて測定し、量子化学計算の結果と比較することによりクラスター構造を決定した。赤外吸収スペクトルから得られた水及びメタノールの OH 伸縮振動のレッドシフト値を、他の様々なアクセプター分子におけるクラスターと比較することで、水素結合の大きさを比較した。さらに、この水素結合の大きさと計算から得られた n 軌道の軌道エネルギー値との間の相関についても議論した。

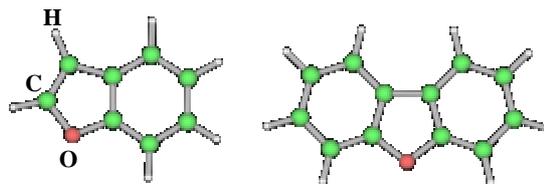


Fig. 1 ベンゾフラン (BF) とジベンゾフラン (DBF)

【実験】He キャリアガス約 3.5 atm 背圧下の超音速ジェット中で、水またはメタノールの BF 及び DBF 水素結合クラスターを形成させた。LIF 法と UV-UV HB 法、FDIR 法を用い、それぞれのスペクトルデータを得た。Gaussian03 を使って、B3LYP、M05-2X、MP2 などの計算レベルで、基底関数 6-311++G(d,p) を用いて量子化学計算を行い、実験結果と比較し構造を決定した。

【結果と考察】水、メタノール混合下における (a)BF 及び (b)DBF の LIF スペクトルを Fig. 2 に示す。BF と DBF

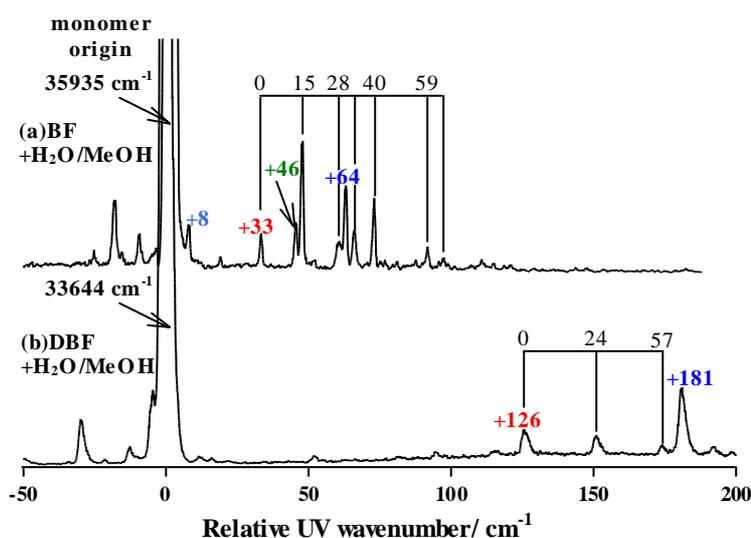


Fig. 2 H<sub>2</sub>O, MeOH 混合下の (a) BF 及び (b) DBF の LIF スペクトル

の単量体の band-origin はそれぞれ  $35935, 33644 \text{ cm}^{-1}$  である。BF に水を加えて LIF スペクトルを測定した場合、 $0-0+8, +64 \text{ cm}^{-1}$  のバンドが出現し  $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$  は二種類存在することがわかった。一方、MeOH を加えて測定すると、 $+33, +46 \text{ cm}^{-1}$  など複数のバンドが現れ、HB スペクトルの結果から、これらは  $+33, +46 \text{ cm}^{-1}$  を band-origin とする二種類の  $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$  異性体に帰属された。 $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$  の二つの異性体に関しては、分子間振動の Franck-Condon パターンが大きく異なることが観測された。また、DBF に関しては、 $\text{DBF}-(\text{H}_2\text{O})_1$  と  $\text{DBF}-(\text{MeOH})_1$  の band-origin がそれぞれ  $0-0+181, +126 \text{ cm}^{-1}$  に観測され、BF の場合と異なりそれぞれに対する異性体が存在しないことがわかった (Fig. 2(b))。クラスター形成による単量体の band-origin からのシフト値から、BF よりも DBF の方が励起状態において水素結合がより弱くなっていることもわかった。

それぞれの 1:1 クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。水素結合した OH の伸縮振動は  $3640 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れ、水素結合していない場合 (free) の溶媒分子の OH 伸縮振動からのシフトは非常に小さい (約  $40 \text{ cm}^{-1}$ )。従って、基底状態における BF と水もしくはメタノール間の水素結合は、ピリジン誘導体である 2FP や 3AP と比べ非常に弱いという結果が得られた。

BF 単量体と  $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$  の CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。 $0-0+46 \text{ cm}^{-1}$  と  $0-0+48 \text{ cm}^{-1}$  の IR スペクトルを比較すると、 $2800-2850 \text{ cm}^{-1}$  領域に顕著な違いがみられ、前者の方はメタノールのメチル基が何らかの相互作用をしていると考えられる。本討論会では、B3LYP、M05-2X、MP2 などの計算レベルを用いて量子化学計算を行なった結果を基に、 $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$ 、 $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$  のクラスター構造の帰属について議論する。

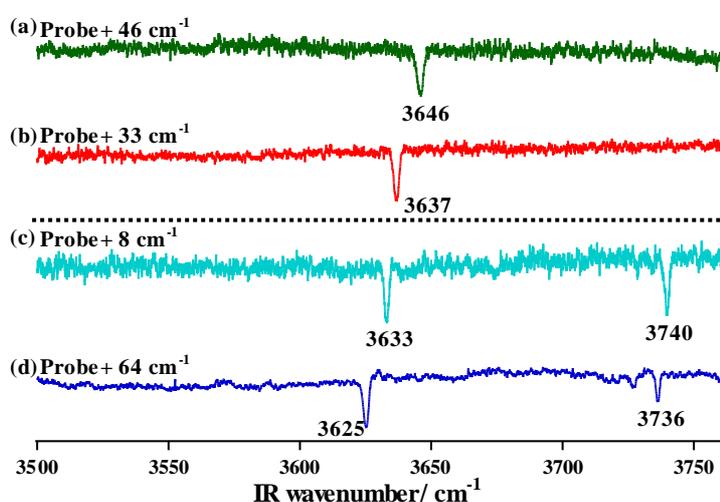


Fig. 3 OH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル  
(a), (b)  $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ 、(c), (d)  $\text{BF}-(\text{H}_2\text{O})_1$

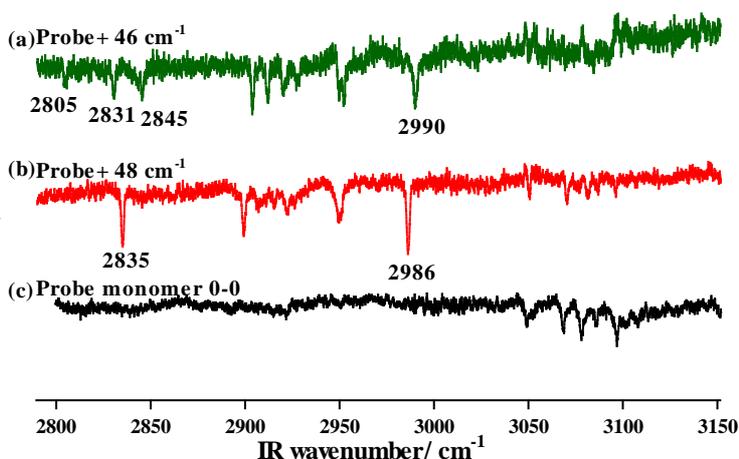


Fig. 4 CH 伸縮振動領域赤外吸収スペクトル  
(a), (b)  $\text{BF}-(\text{MeOH})_1$ 、(c) BF 単量体