

## 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

(福岡大院理) 登優友、山田勇治、仁部芳則

【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。これまで我々は、超音速ジェット中に形成した様々な水素結合クラスターの0,0バンドのシフトを観測し、電子励起に伴う結合エネルギーの変化を調べてきた。昨年の本討論会において、ピリジン誘導体水素結合クラスターは電子励起に伴い双極子-誘起双極子相互作用が強くなることを報告した<sup>(1)</sup>。今回は水素結合が非常に弱いと考えられるジプロモメタンやプロモホルムなどとのクラスターについて検討し、以前の結果と比較した。得られたクラスターの電子遷移のシフト値から、蛍光励起に伴う双極子-双極子相互作用及び双極子-誘起双極子相互作用の変化について議論する。

【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。波長可変紫外レーザーにより蛍光励起スペクトル(LIF)を測定し、さらに赤外-紫外二重共鳴分光(IRDiP)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】2FPとそれぞれ $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{CHBr}_3$ 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。図中の数値は単量体0,0バンドからのシフト値を表す。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(図中\*)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 $S_0$ 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、これらの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2FP- $\text{CH}_2\text{Br}_2$ (-110  $\text{cm}^{-1}$ )、2FP- $\text{CHBr}_3$ (-52 $\text{cm}^{-1}$ )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。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、プロトドナーとして水素結合する構造であると決定される。

フェノールがプロトンアクセプターとしてクラスターを形成した場合、 $S_1$   $S_0$ 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<sup>(2)</sup>。前回の結果と同様に、水素結合能の大きい $\text{H}_2\text{O}$ や $\text{MeOH}$ より、水素結合能の小さい $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 、 $\text{CHBr}_3$ 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事が分かった。

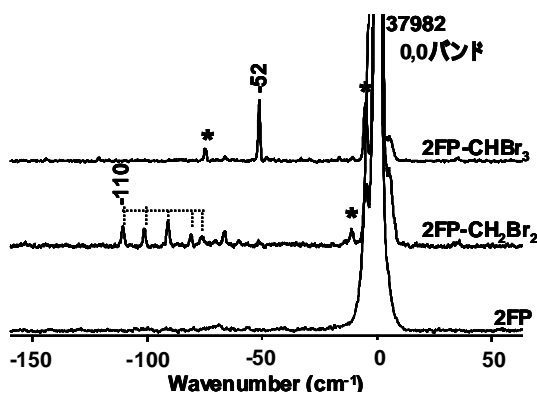


図1 2FPクラスターのLIFスペクトル  
\* 水クラスターによるバンド

次にクラスターのOHまたはCH伸縮振動バンド及びLIFスペクトルのシフトを2FP-CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、2FP-CHBr<sub>3</sub>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

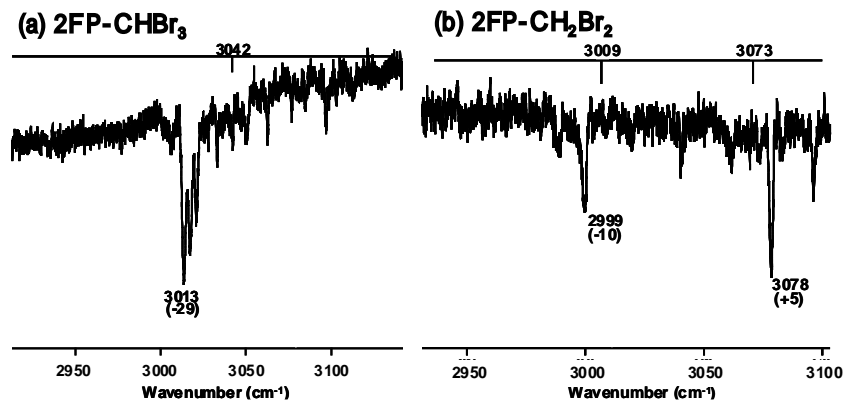


図2 赤外吸収スペクトル、( )内の数値は単量体からのシフト値

の振動数シフトの大きさとLIFシフトには相関が見られない。そこで、電子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LIFシフトの大きさと双極子モーメントの関係を図3に示す。S<sub>0</sub>とS<sub>1</sub>状態における分子間相互作用の違いが、双極子モーメントに依存するならば、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、LIF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、

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

	OHおよびCH領域のIRスペクトルのシフト (cm <sup>-1</sup> )		単量体からのLIFシフト (cm <sup>-1</sup> )
	free	クラスター	
2FP-H <sub>2</sub> O <sup>(3)</sup>		-126	-4
2FP-MeOH <sup>(3)</sup>		-159	-11
2FP-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	全対称:	-5	-28
	反対称:	+5	
2FP-CHCl <sub>3</sub>		-14	-36
2FP-CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	全対称:	-10	-110
	反対称:	+5	
2FP-CHBr <sub>3</sub>		-29	-52

LIF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の大きさの変化が水素結合や双極子モーメントに依存してないことを意味する。一方、LIFシフトの大きさを分極率に対してプロットすると(図4)、よい相関が見られた。この結果から、電子遷移のシフトが、双極子-誘起双極子相互作用の大きな変化に起因していることが明らかとなった。また、ジプロモメタンにおいてプロットから大きく外れることは非常に興味深く、Ar、CCl<sub>4</sub>など 結合する溶媒分子を用いて今後議論していく予定である。

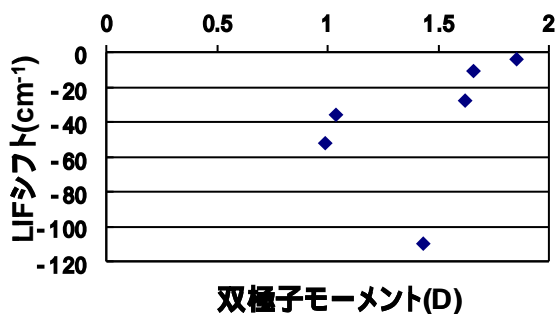


図3 2FPクラスターのLIFシフトの双極子モーメントに対するプロット

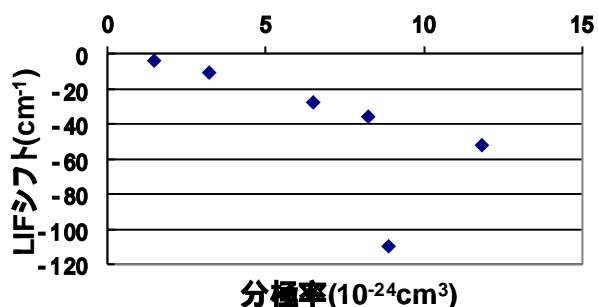


図4 2FPクラスターのLIFシフトの分極率に対するプロット

[参考文献] (1)登, 坂井, 山田, 仁部 第3回分子科学討論会 PA1196(名古屋)

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

(3)Nibu;Y,Marui;R,Shimada;H. J, Phys, Chem.A 2006,110,12597