

## —赤外分光法と分散蛍光法によるアプローチ—

(福岡大院・理) ○佐々木寛子 大長繁幸 山田勇治 仁部芳則

【序論】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-フルオロピリジンや 3-アミノピリジン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注目した。しかしながら、酸素原子がプロトンアクセプターとして働く分子に関する分光学的研究例は比較的少なく、十分な議論がなされていない。そこで Fig.1 に示すように芳香環中に酸素原子を含むベンゾフラン(BF)の水およびメタノール溶媒和クラスターについて研究を行った。BF 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)法と赤外分光(IR-Dip)法、分散蛍光(DF)法を用いて測定した。その結果、水およびメタノール 1:1 クラスターそれぞれに 2 種類の異性体が存在することがわかった。それらのクラスター構造について水やメタノールが  $\pi$  電子あるいは酸素原子のどちらと結合しているのか議論し、混合クラスターの構造についても報告する。

【実験】He キャリアガス 3.0 atm 背圧下の超音速ジェット噴流中で、BF の水またはメタノール溶媒和クラスターを形成させた。LIF 法と IR-Dip 法、DF 法を用いて、それぞれのスペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian03 を使い、B3LYP、M05-2X などの計算レベルで、基底関数は 6-311++G(d,p)を用いて行い、実験結果と比較して構造を決定した。

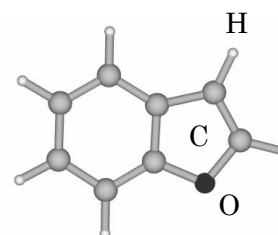


Fig.1 ベンゾフラン

【結果と考察】 Fig.2 に(a)BF (b)BF+水(c)BF+メタノールの LIF スペクトルを示す。BF 単量体の origin band は  $35952\text{ cm}^{-1}$  である。BF に水を加えて LIF スペクトルを測定すると、origin band から +8, +64  $\text{ cm}^{-1}$  にバンドが出現し BF-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> は異性体が二種類存在することがわかった。

一方、メタノール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、UVUV ホールバーニングスペクトルの結果から、これらは +33, +46  $\text{ cm}^{-1}$  を origin band とする二種類の BF-(MeOH)<sub>1</sub> 異性体と帰属した。BF-(MeOH)<sub>1</sub> 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っている。

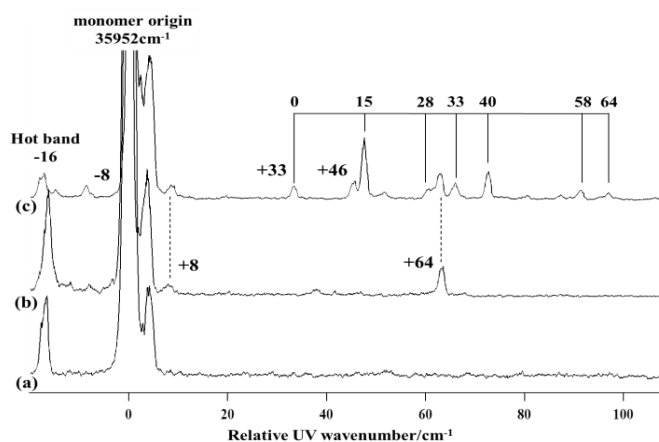


Fig.2 (a)BF (b)BF+水(c)BF+メタノールの LIF スペクトル ※(c)は水も含む

Fig.3 にメタノールクラスターの(a)+33 cm<sup>-1</sup>と(b)+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルを示す。励起波長は散乱光が強く正確な強度比が測定できないので、分子内振動と分子間振動によるスペクトル構造を得るために結合音の領域を比較した。量子化学計算の結果から Fig.3 の数字が示すように、メタノールと  $\pi$  電子が結合した構造が+33 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルを、酸素原子と結合した構造が+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトルをよく再現している。また、+33 cm<sup>-1</sup>を励起した DF スペクトルには分子間振動のプロダクションが強く現れているが、+46 cm<sup>-1</sup>を励起したスペクトルには現れていない。これは LIF スペクトルとも対応しており、+33 cm<sup>-1</sup>を origin band にもつクラスターは励起状態において大きく構造が変化していることがわかる。つまり、 $\pi$  電子に結合したクラスターは励起状態において構造が変化するが、酸素原子に結合した場合はほとんど構造変化がないと結論づけることができる。

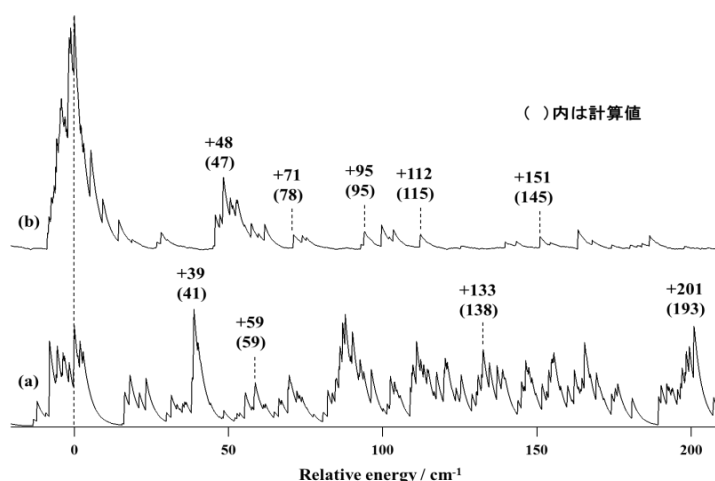


Fig.3 BF-(MeOH)<sub>1</sub> の(a)+33 cm<sup>-1</sup>と(b)+46 cm<sup>-1</sup>の DF スペクトル ※計算値は M05-2X 法

Fig.4 に BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> の IR-Dip スペクトルを示す。B3LYP 法と M05-2X 法から、図中に示すように水が BF の酸素原子に水素結合し、さらに水の酸素原子にメタノールが水素結合した WM 構造と、その逆の順で水素結合した MW 構造の 2 つが得られた。それらの構造において、2 つ目の溶媒分子が BF の五員環側で環状構造を組むものと、六員環側で環状構造を組むものが得られた。TDDFT の結果から、両計算レベルとも、モノマーからのクラスター形成による S<sub>1</sub> 電子遷移エネルギー変化が六員環側でリングを組んだ構造はブルーシフト、五員環側で組んだ構造はレッドシフトを示した。LIF スペクトルから BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスター由来のバンドは BF モノマーの origin band から 8 cm<sup>-1</sup> 低エネルギー側に現れるので、TDDFT の結果と比較すると BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスターの構造は五員環側でリングを組んだ WM5 または MW5 構造であると推測できる。赤外スペクトルの実測値と B3LYP 法、M05-2X 法による計算値を比較すると、どちらの計算でも MW5 構造のステイックスペクトルが 2 本の水素結合した OH 伸縮振動のバンド間(3478, 3597 cm<sup>-1</sup>)の分裂をよく再現している。以上の結果から BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> クラスターの構造は MW5 構造と帰属できる。

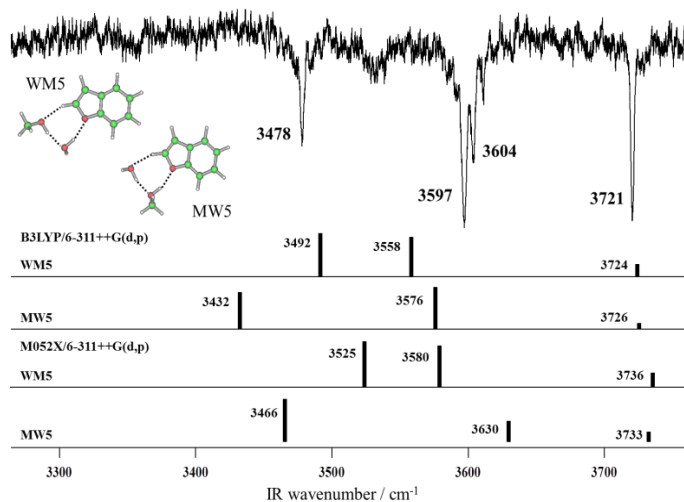


Fig.4 BF-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub>-(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1</sub> の IR-Dip スペクトル