

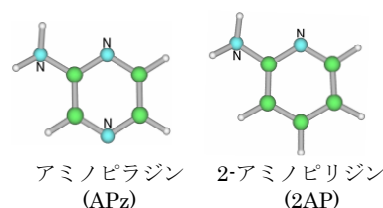
## 2-アミノピリジン及びアミノピラジン水和クラスター における溶媒和成長過程の比較

(福岡大学院・理) ○後藤裕史, 福田有希, 山田勇治, 仁部芳則

### Comparison of solution process between 2-Aminopyridine and Aminopyrazine clusters

(Fukuoka Univ.) ○Yuji Goto, Yuki Fukuda, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序論】ピリジン環及びピラジン環等の含窒素複素芳香族環分子は、置換基の導入や溶媒和により近接した $n\pi^*$ 及び $\pi\pi^*$ 電子励起状態の変化を伴い、光励起後の緩和過程に様々な影響を与える。当研究室では、アミノ基を導入したアミノピラジン水和クラスター(APz-W $n$ ;  $n=1\sim3$ )の研究を進め、APz-W $n$ の構造は溶媒である水分子がアミノ基からピラジン環中のN原子へ水素結合する環状構造であり、さらにAPz-W3には2つの異性体が存在することを報告した<sup>[1,2]</sup>。2つの異性体のうち一方は水素結合鎖がアミノ基とピラジン環中の4位のN原子につながる構造である。そこで本研究では、APzと構造が類似し、かつ4位のN原子にCHを導入した2-アミノピリジン(2AP)の1:3水和クラスターの構造決定を行い、APzとの比較を試みた。これらのクラスター構造の対応とクラスター成長に伴う電子遷移シフトの比較からAPzの構造の再帰属を行う。



【実験】超音速ジェット法により水和クラスターを生成し、電子スペクトルと赤外吸収スペクトルをレーザー誘起蛍光法(LIF法)と赤外紫外二重共鳴法(IR-Dip法)を用いて観測した。量子化学計算GAUSSIAN09プログラムを利用し、構造最適化と振動数計算(スケールリングファクター: 0.957)を行い、観測結果と比較した。

【結果・考察】Fig.1に2AP+H<sub>2</sub>OのLIFスペクトルを示す。過去の研究結果から32568, 32146 $\text{cm}^{-1}$ はそれぞれ2AP-W1, 2AP-W2のオリジンバンドであることがわかっている<sup>[3]</sup>。今回新たに、観測された32103 $\text{cm}^{-1}$ のバンドを与えるクラスターの構造を調べるためにIR-Dip法を適用した。Fig.2に32103 $\text{cm}^{-1}$ をプローブして得られたIR-Dipスペクトルを示す。IR-Dipスペクトルの解析から32103 $\text{cm}^{-1}$ のバンドは2AP-W3に起因し、2APへの水和はアミノ基からピリジン環のN原子への水素結合の環が成長することがわかった。また、Table 1に2APの溶媒和成長過程の電子

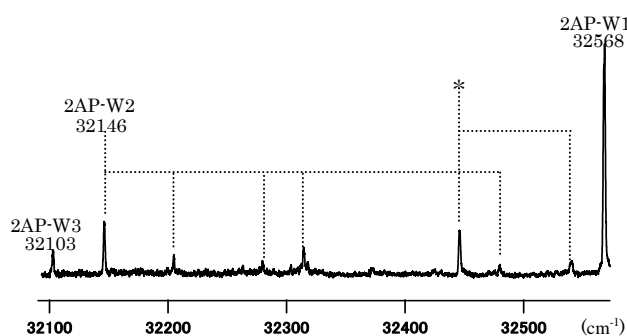


Figure 1. 2AP+H<sub>2</sub>OのLIFスペクトル  
\*は2AP-(MeOH)<sub>1</sub>のバンド

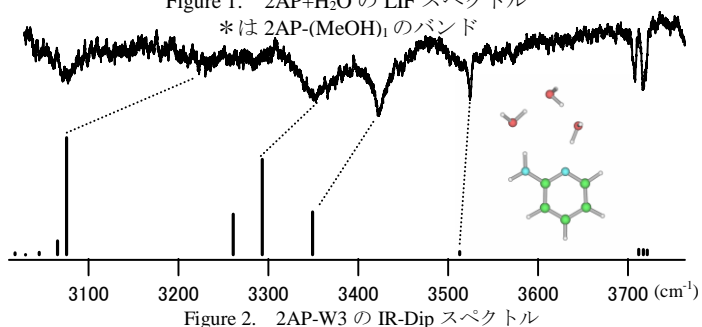


Figure 2. 2AP-W3のIR-Dipスペクトル

遷移のシフト値を載せている。表中の計算値は、電子基底状態から第1励起状態への断熱ポテンシャル間の遷移エネルギーのシフト値を示している。Table 1の数値を比較してみると、実験値と計算値はよく対応している。次にAPzに関して、Fig.3にAPz+H<sub>2</sub>OのLIFスペクトルと水和クラスタの構造を示す。これまでの議論では29857, 29560cm<sup>-1</sup>のバンドは1:3水和クラスタであると帰属していた。そこで、APzの溶媒和成長過程における電子遷移シフトからAPz水和クラスタの帰属の再検討を行った。Fig.4にAPz水和クラスタの垂直電子遷移エネルギーとその励起状態の成分を示す。APzには、近接して $\pi\pi^*$ と $n\pi^*$ 状態があり、水和クラスタの成長が進むにつれて電子状態が変化していることがわかる。また、APzとAPz-W3a以外のAPz水和クラスタでは2つの状態が混在しており、Fig.4の図中ではその混在の成分比を赤線と青線の長さで示している。ここで、APz-W2とAPz-W3bは電子状態の変化が小さく実験結果と異なる。このことから、29560cm<sup>-1</sup>に対する水和クラスタの構造はAPz-W3bではなく、水分子が4つ水和したクラスタと予想し、再帰属を行った。Fig.5にAPz-W4aとAPz-W4bの計算値と29560cm<sup>-1</sup>におけるIR-Dipスペクトルを示す。IR-Dipスペクトルの解析からAPz-W4aが実験値とよく一致し、したがって、29560cm<sup>-1</sup>のバンドは、APzのアミノ基からピラジン環中の4位のN原子に水素結合を形成する1:4水和クラスタであると帰属した。つまり、APz-W<sub>n</sub>クラスタにおいて、水が2個までは1位の窒素との間に、3個以上は4位の窒素との間に水素結合を形成すると結論される。

Table 1. 2AP の溶媒和成長過程における電子遷移シフト値(cm<sup>-1</sup>)

		W0→W1	W1→W2	W2→W3
2AP	実験	-919	-422	-43
	計算	-1281	-521	-5

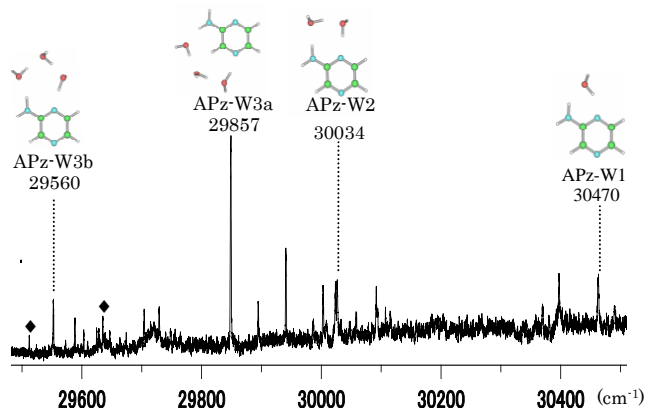


Figure 3. APz+H<sub>2</sub>O の LIF スペクトル  
◆は不純物のバンド

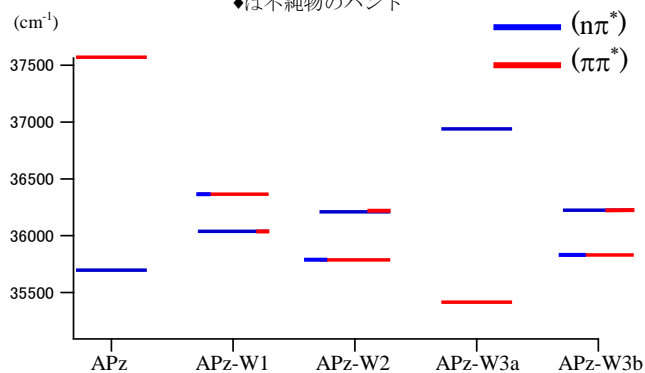


Figure 4. APz 水和クラスタの電子遷移状態

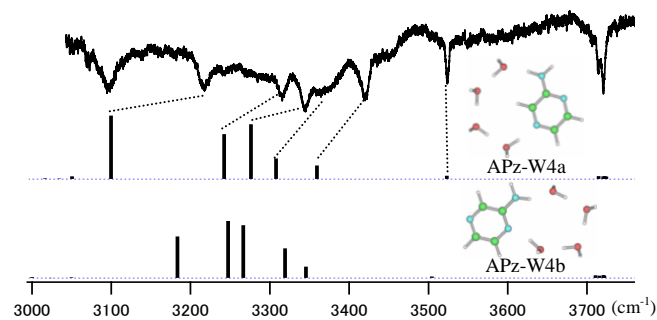


Figure 5. 29560cm<sup>-1</sup>バンドの IR-Dip スペクトル

#### 【参考文献】

- 1) 福田有希, 大庭宏海, 山田勇治, 仁部芳則, 第6回分子科学討論会, 東京, 2012, 3P016.
- 2) Y.Yamada, H.Ohba, Y.Noboru, S.Daicho and Y. Nibu, J. Phys. Chem. A 2012, 116, 9271-9278.
- 3) R. Wu, P. Nachtigalln and B. Brutschy, Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 515-521.