

アミノピラジン水和クラスターにおける水素結合スイッチング - 3-アミノピリジンによる検討 -

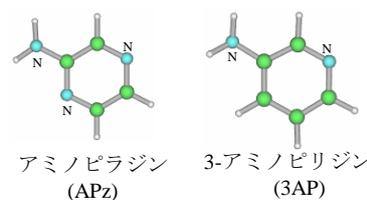
(福岡大学院・理) ○後藤裕史, 山田勇治, 仁部芳則

Hydrated-Bond Switching in Hydrated Aminopyrazine Clusters

- Comparison of Hydrated 3-Aminopyridine Clusters -

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

【序論】ピリジン環やピラジン環等の含窒素複素環芳香族分子は、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。これまで、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=1~4)の研究を行い、2-アミノピリジン水和クラスター(2AP-W_n ; n=1~3)との比較から、APz-W_{1,2} はアミノ基からピラジン環中の 1 位の N 原子に環状構造を形成し、APz-W_{3,4} ではアミノ基から 4 位の N 原子に環状構造を形成することが分かった。すなわち、APz-W₂ から W₃ へと水が 1 個増えると水素結合スイッチングが起きることを報告した^[1]。そこで本研究では、APz と構造が類似した 3-アミノピリジン水和クラスター(3AP-W_n) においても、1:3,4 の水和クラスターの構造がアミノ基からピリジン環中の N 原子への環状構造が形成されるかに注目した。これらのクラスター構造の対応と電子遷移から APz-W₂ から W₃ への水素結合スイッチングについて検討した。



【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分光法)を用いて観測した。量子化学計算(B3LYP/6-311++G(d,p))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 APz+H₂O スペクトルを示し、過去の研究から得られた APz-W_n の構造と各クラスターのオリジンバンドの位置を矢印で示している。さらに、APz-W_n 各クラスターの IR-Dip スペクトルを Fig.2 に示す。以前、APz-W_{2~4} の 3100~3200cm⁻¹ の Dip は変角振動の倍音に帰属していたが、今回これらの Dip はすべてピラジン環中の N 原子に水素結合した水の OH 伸縮振動であると再帰属した。そ

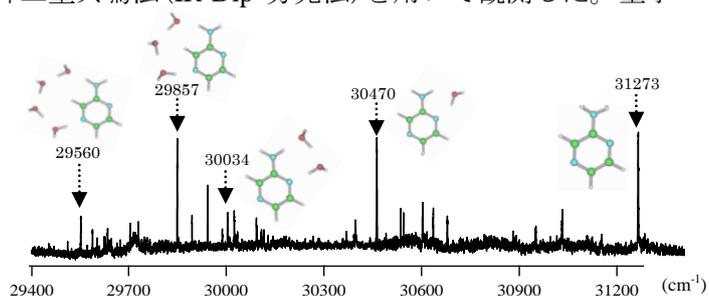


Figure 1. APz+H₂O の LIF スペクトル

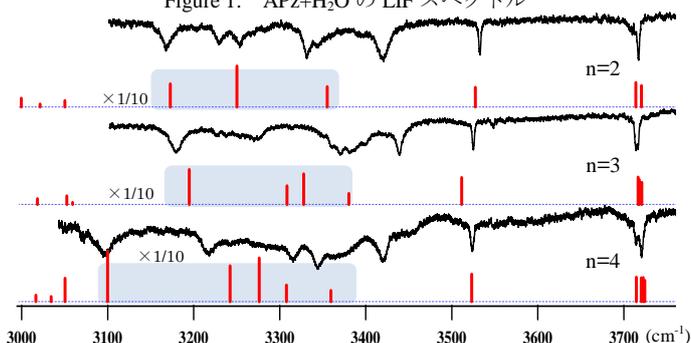


Figure 2. APz-W_n ; n=2~4 の IR-Dip スペクトル

の理由としてはクラスターの成長に伴い調和振動数計算値の傾向が実験値と一致しており、また非調和計算においても同様の傾向が得られたためである。

次に、Fig.3 に 3AP+H₂O の LIF スペクトルを示す。過去の研究から 33058, 32861, 32658cm⁻¹ はそれぞれ 3AP, 3AP-W1, 3AP-W2 のオリジンバンドであることが報告されており、図中にそれぞれのクラスター構造を示している。今回新たに観測された 31549, 31246cm⁻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 分光法を適用した。Fig.4 に 31549, 31246cm⁻¹ のバンドをプローブして得られた IR-Dip スペクトルを示す。比較のために 3AP-W_n (n=0~2) の IR-Dip スペクトルも載せた。

31549cm⁻¹ のバンドは 3AP-W3 に起因し、その構造はアミノ基からピリジン環中の N 原子に環状構造を形成するものである。また、31246cm⁻¹ のバンドは 3AP-W4 に起因し、その構造は 3AP-W3 と同様にアミノ基からピリジン環中の N 原子に環状構造を形成するものと帰属した。また、Fig.4 から 3APW2~4 のスペクトルにおいて、APz と同様に 3000~3200cm⁻¹ に Dip が観測され、ピリジン環中の N 原子に水素結合した水の OH 伸縮振動に対応していることが計算結果からも得られた。クラスターが成長するにつれ 3AP-W2~4 へと実験値、計算値ともにレッドシフトを示したことから、これらの Dip は APz の場合と同じく、変角振動の倍音ではなく水素結合した水の OH 伸縮振動に帰属した。Fig.5 に 3AP 水和クラスターの励起状態の垂直電子遷移エネルギーとその計算結果を示す。3AP の水和クラスターが成長するにつれ、ππ* 成分がレッドシフトしていることがわかる。これは Fig.3 での LIF スペクトルで得られた電子遷移のシフト値とよく一致しており、3AP-W3,W4 の構造はアミノ基からピリジン環中の N 原子に水素結合する環状構造であることが、電子遷移シフトからも結論できた。

【参考文献】

1)後藤裕史, 福田有希, 山田勇治, 仁部芳則, 第7回分子科学討論会, 京都, 2013, 2P011

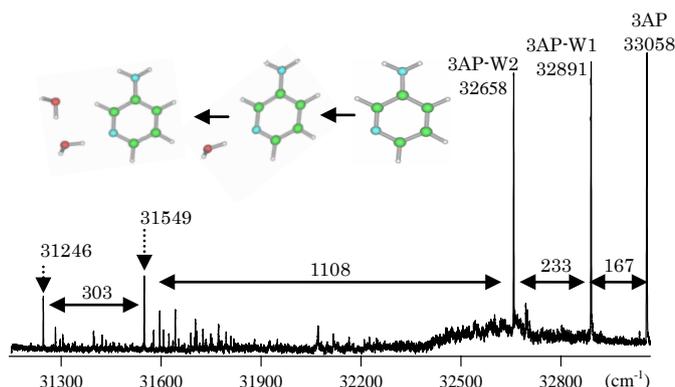


Figure 3. 3AP+H₂O の LIF スペクトル

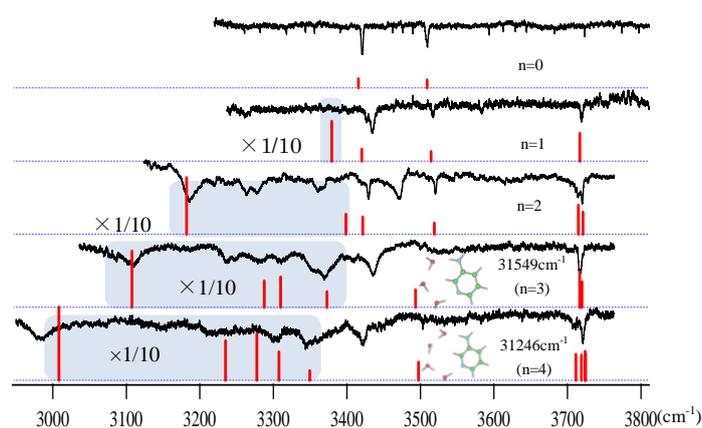


Figure 4. 3AP-W_n ; n=0~4 の IR-Dip スペクトル及び 3APW3,W4 の構造

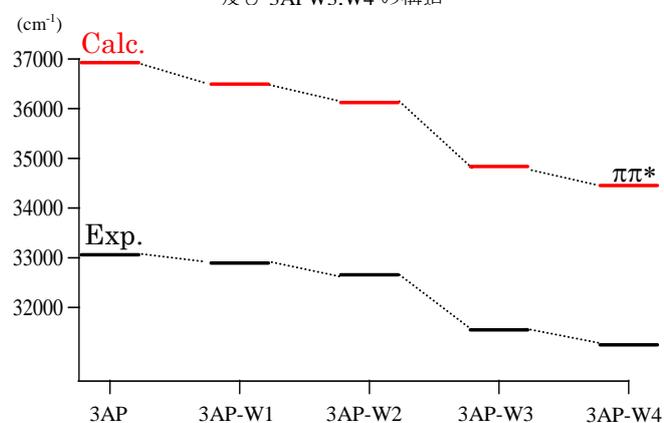


Figure 5. TD-DFT 計算による 3AP 水和クラスターの電子励起状態