

1Pa067 蛍光検出赤外吸収法による 2-フルオロピリジンの水素結合クラスターの研究

(福岡大理、九大院理*) ○丸井良介、岡部智絵*、仁部芳則、島田廣子

【序論】近年、CH 基や OH 基などの赤外吸収スペクトルを測定できる高感度な蛍光検出赤外吸収法が開発されて以来、様々な水素結合クラスターの研究に適用されてきている。中でも発色団がプロトンドナーとして働く phenol や naphthol と水とのクラスターは、数多く研究されている。今回我々は、発色団がプロトンアクセプターとして働くことが期待されるピリジンのフッ素置換体である 2-フルオロピリジン(FP)-水クラスターの赤外吸収スペクトルを測定し、分子軌道計算の結果と比較し、クラスターの構造について研究した。

【実験】実験は、すべて超音速ジェット中で行った。赤外吸収スペクトルは、赤外パルスレーザーを蛍光検出用の紫外レーザーの約 50 ns 前に照射し、赤外レーザーの吸収による蛍光の減少として検出した。赤外レーザーは、YAG レーザーの基本波(1064 nm)と YAG レーザー励起の色素レーザーを非線形結晶(LiNbO₃)に入射して差周波発生により得た。赤外レーザーの波長は、色素レーザーの波長を掃引させることによって変化させた。また、分子軌道計算(B3LYP/6-311++G**)によってクラスターの安定構造、振動数及び赤外吸収強度の計算を行った。free の水分子の対称伸縮振動 ν_1 及び反対称伸縮振動 ν_3 の振動数を最もよく再現するようにすべての計算値にスケーリングファクターとして 0.9571 を乗じた。

【結果及び考察】図 1 は、FP(H₂O)_n クラスターの蛍光励起スペクトルを示しており、最も強い 38019 cm⁻¹ のバンドは、free の FP 分子の電子遷移の 0-0 バンドであり、水を導入することで現れた I , II , III のバンドは、順に n =1 , 2 , 3 クラスターの 0-0 バンドである。これらのバンドに紫外レーザーを固定し、クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した (図 2)。各スペクトルの下に分子軌道計算での計算値を示している。図 2. I は、n=1 クラスターのスペクトルであり、free の水分子の振動数と比較して、あまりシフトしていない 3724 cm⁻¹ の吸収バンドは、水素結合していない OH の伸縮振動に帰属される。3531 cm⁻¹ バンドは、水素結合した OH の伸縮振動に帰属され、水素結合によって大きくレッドシフトし、吸収強度が増加している。図 2. II , III は、それぞれ n =2 , 3 クラスターのスペクトルであり、n=1 クラスターと同様に高振動数側のバンドは、水素結合していない OH の伸縮振動に帰属した。水素結合した OH 伸縮振動のバンドは、n=1 クラスターに比べ、水分子の数が増加するにつれて大きく

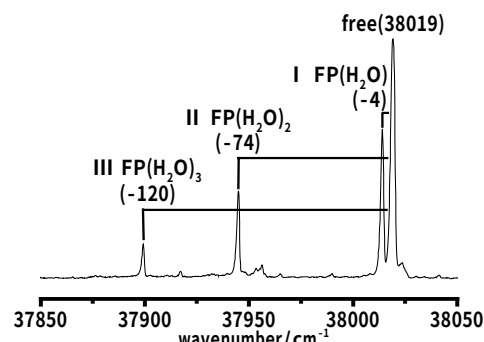


図1 FP(H₂O)_nクラスターの蛍光励起スペクトル

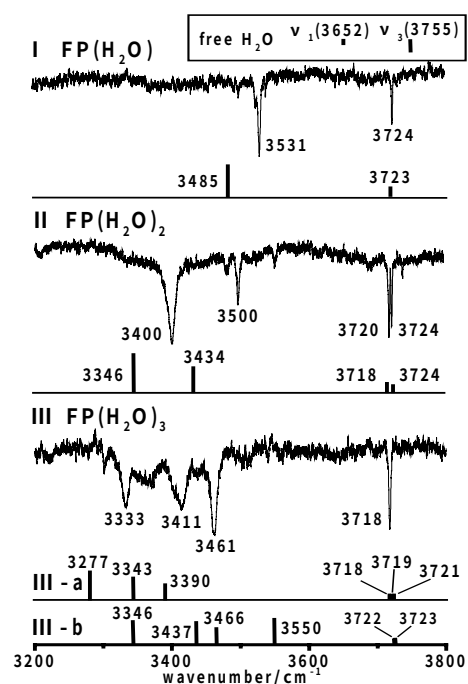


図2 FP(H₂O)_nクラスターの赤外吸収スペクトル(OH)

レッドシフトした。最も低振動数側の OH 伸縮振動バンドは、ピリジン環の N に水素結合した OH によるものであり、これは、クラスターサイズが大きくなるにつれてこの水素結合が強くなることを示している。n=1, 2 クラスターの安定構造は、それぞれ 1 種類のみしか得られず、これらの計算値は、実測値をよく再現している(図 3)。

n=3 クラスターの安定構造としては、図 3.III-a と III-b の 2 つの構造が得られた。計算結果によると III-a は、FP 分子の 6 位の CH が水分子と弱い水素結合をすることによって CH の伸縮振動の吸収強度が増加しているが、III-b は、水分子のみで環状構造をとっているため 6 位の CH の伸縮振動の吸収強度に変化は見られない。従って、クラスターの構造を決定するために CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定した(図 4)。図 4. I, II, III は、順に n=1, 2, 3 クラスターのスペクトルであり、n=2, 3 クラスターの低振動数側の 3040 cm⁻¹ 付近のバンドの吸収強度が free の FP 分子や n=1 クラスターに比べ増加し、broad になっている。これは、弱い水素結合が関与しているためであり、水分子と水素結合している FP 分子の 6 位の CH の伸縮振動であると帰属できる。よって、n=3 クラスターの構造として、III-a の可能性が高い。図 4 の free の FP 分子のスペクトルには、3000~3100 cm⁻¹ 間で 4 本の CH 伸縮振動のバンドが期待されるが、実際は、10 本程のバンドが現れた。これらは、より低振動数のモードの倍音や結合音と CH が相互作用した結果現れたバンドであると考えられる。クラスターを形成することによってこれらの相互作用が変化し、バンド数が減少していることが分かる。また、free の FP 分子のスペクトルには現れなかった 3200 cm⁻¹ 付近に新たなバンドが現れた。重水とのスペクトルにおいては、これらのバンドは消失したので水由来のバンドであることが分かる。これらは、分子間振動が関与する倍音や結合音とは考えにくいので、水の変角振動の倍音によるバンドであると考えられる。クラスターが大きくなるにつれて水の変角振動がブルーシフトすることは、計算結果も支持している(図 4 の矢印↓)。以上の結果は、これまでに得られた分散蛍光の結果ともよく対応しており、n=1, 2, 3 クラスターの最安定構造は、順に図 3 の I, II, III-a の構造であると結論づけた。

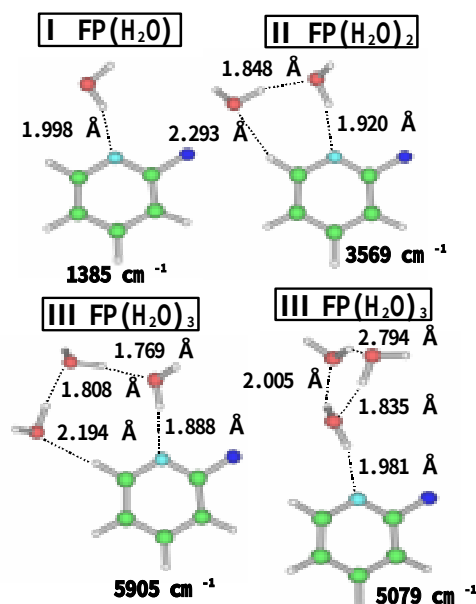


図3 FP(H₂O)_nクラスターの安定構造及び安定化エネルギー

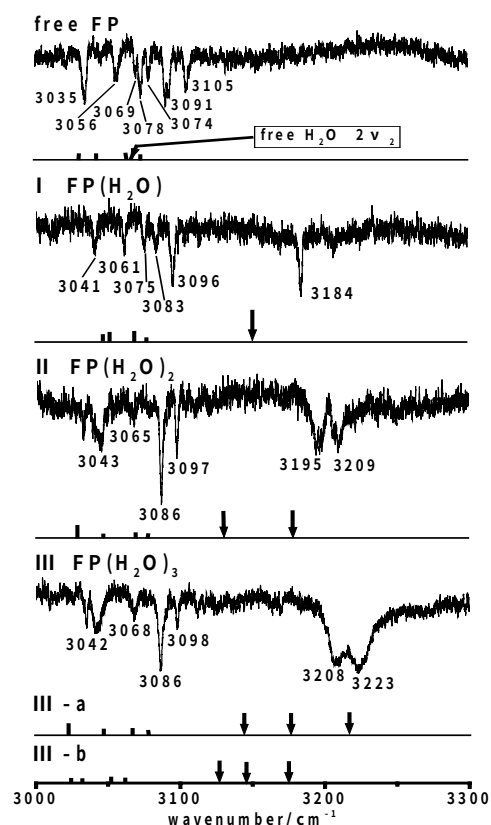


図4 FP(H₂O)_nクラスターの赤外吸収スペクトル(CH)