

超音速ジェット中におけるピリドン置換体の LIF 励起スペクトル

東工大院理工 ○中村篤司, 酒田耕作, 松下慶介, 鈴木正, 市村禎二郎

[序] ヒドロキシピリジン及び、1-アルキルピリドンは様々な医薬品に含まれている物質である。1-アルキルピリドンのうち、1-メチル-2-ピリドン (MP) は液相中で紫外光を照射することにより、環化反応を起こすことが報告されている。しかし、未だその励起状態ダイナミクスの詳細な報告はされていない。今回の研究では、超音速ジェット分光法を用い、MP の分子構造とその励起状態の緩和過程について詳細な知見を得ることを目的とした。

[実験] LIF 誘起励起スペクトル、分散蛍光スペクトルを超音速ジェット条件下で測定した。MP をキャリアガス (Ne) とともにパルスノズルより真空チャンバー内に噴射し、超音速ジェット噴流を得た。励起光として Nd²⁺:YAG レーザーの倍波(532 nm)励起の色素レーザーの倍波を用いた。MP の蛍光をレーザーの導入方向とノズルの噴射方向に対して、垂直な方向から光電子増倍管で検出、ボックスカー積算器で積算し LIF 励起スペクトルを、分光器を通すことにより分散蛍光スペクトルを得た。また、REMPI (共鳴多光子イオン化励起スペクトル) は、飛行時間質量分析計を用いて質量選別し測定した。また、Gaussian98 を用い、非経験的分子軌道計算を行った。その際、基底状態および励起状態においての最適構造と全エネルギー、構造最適化を含めた原子軌道の 6-311G(d,p)基底関数を使い、B3LYP、CIS 法で計算した。

[結果・考察] MP の LIF 励起スペクトルを観測した(Fig. 1)。また、MP モノマーの REMPI と比較したところ、29600 cm⁻¹から 30400 cm⁻¹の領域に LIF とよく一致するバンドが現れた。よって、この領域のバンドはモノマーによるものと考えられる。次に各バンドの分散蛍光スペクトルを測定した(Fig. 2)。得られた分散蛍光スペクトルと分子軌道計算の振動解析の結果、ラマン、IR の文献値を基に各バンドを帰属した(Table 1)。0-0 はバンド A(29651 cm⁻¹)と考えられる。各バンドの寿命を測定した結果、0-0 バンドから 500 cm⁻¹の領域から急速に蛍光の減衰速度定数が増加していることが確認された(Fig. 3)。この領域には最低励起三重項状態(T₁)が存在すると考えられ、また LIF と REMPI スペクトルの各バンドの強度の比較などから、項間交差が起きていることがその原因と思われる。さらに 0-0 バンドから 700 cm⁻¹以上のエネルギー領域では蛍光が観測されなくなった。π-π*性の最低励起一重項状態(S₁)の近傍には n-π*性の一重項状態が存在すると報告されている。また、非経験的分子軌道計算によると、基底状態において MP は平面構造が安定で、S₁ では N 原子が 6 員環を含む平面から垂直方向へ歪んだ構造が安定という計算結果が得られた(Fig. 4)。このように歪んだ分子では π-π*性の S₁ と、n-π*性の一重項状態との間で相互作用が起きやすく、これが環化反応等の無放射緩和過程を促進するものと考えられる。次にキャリアガス圧を変化させて LIF 励起スペクトルを測定したところ、モノマーでは蛍光の観測されなかった高波数領域に新たな吸収帯が見出された(Fig. 1)。これは MP ダイマーによるものと考えて MP の蒸気圧を変化させてみたが、相当するバンド強度の増大は

観測されなかった。一方、MP:ネオンの1:1クラスターのREMPIスペクトルを測定してみたところ、LIF励起スペクトルとよく一致するバンドが確認され、この高波数領域の吸収帯はネオンクラスターによるものと考えられる。また、ネオンクラスターの励起状態における最適構造を非経験的分子軌道計算法したところ、よりMPが平面に近い構造が安定となった。つまり、MPとネオンとの相互作用によって、励起状態の歪みが少なくなり、 $n-\pi^*$ 性が減少し、純粋な $\pi-\pi^*$ 性の励起状態へと近づくために蛍光量子収率が増大したと考えられる。このようにMPでは分子の平面、非平面性が励起状態ダイナミクスに大きな影響を及ぼしていると考えられる。

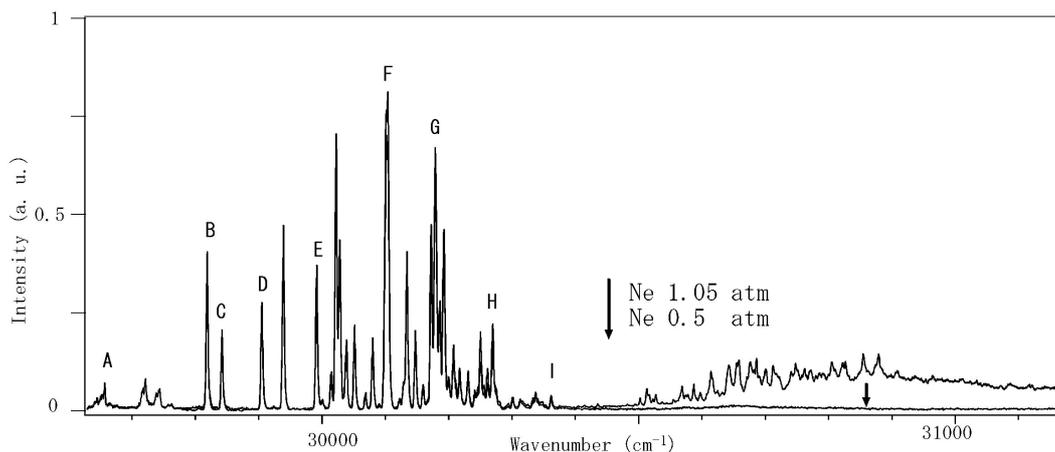


Fig. 1 LIF励起スペクトル

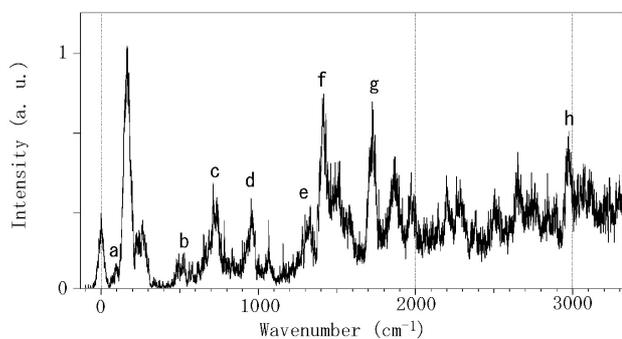


Fig. 2 Band Bの分散蛍光スペクトル

Table 1 各バンドの帰属

| 基底状態 | 励起状態 |
|------------------------------|----------------------|
| a $t\text{-CH}_3$ | A 0-0 |
| b $\gamma\text{-CO}$ | C $\delta\text{-CO}$ |
| c 4 | D $\delta\text{-CH}$ |
| d $\gamma\text{-CH}$ | E 6b |
| e 14 | G $\gamma\text{-CO}$ |
| f 19 | |
| g $\gamma\text{-CH}\times 2$ | |
| h $\gamma\text{-CH}_3$ | |

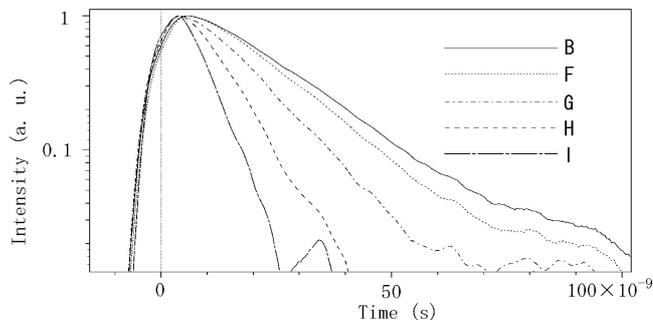


Fig. 3 各バンドの減衰速度

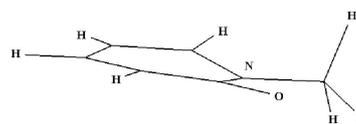


Fig. 4 CIS法による励起状態の最適構造