

【序論】

近年、水素結合クラスターの OH、CH 基などの赤外吸収バンドを観測し、分子軌道計算を併用することによって、クラスターの詳細な構造が解明されるようになった。中でも発色団がプロトドナーとして振る舞う phenol、naphthol と水やメタノール等の水素結合クラスターは、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振る舞うことが期待される 2-フルオロピリジン(FP)とメタノールとのクラスターの OH 伸縮振動およびメチル基、FP 環の CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを測定し、クラスターの構造について検討した。更にこれらのクラスターの分子軌道計算を行い、昨年報告した FP - 水クラスターの結果と比較し、検討した。

【実験】

実験は、すべて超音速自由噴流中で行った。赤外吸収スペクトルは、赤外パルスレーザー光を蛍光検出用の紫外レーザー光の約 50 ns 前に照射し、クラスターの赤外吸収による蛍光の減少として測定した(FDIRS)。赤外レーザー光は、YAG レーザーの基本波(1064 nm)と YAG レーザーの倍波励起の色素レーザーを非線形結晶(LiNbO₃)に入射し、差周波発生によって得られた。また、分子軌道計算(B3LYP/6-31G(d,p))によって、クラスターの安定構造、調和振動数、赤外吸収強度および安定化エネルギーを求めた。尚、安定化エネルギーを求める際、BSSE 補正を行った。

【結果および考察】

FP - メタノールクラスターの蛍光励起スペクトルを図 1 に示す。最も強いバンドは、free FP の電子遷移の 0-0 バンドである。メタノールの導入によって現れた低振動数側の , , バンドは、FP - 水クラスターとの類似性から順に n=1, 2, 3 クラスターの 0-0 バンドに帰属される。

クラスターの OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。各スペクトルの下に計算値を載せている。図 2- は、n=1 クラスターのスペクトルであり、free メタノールの OH 伸縮振動の振動数から 159 cm⁻¹ レッドシフトした 3523 cm⁻¹ の吸収バンドは、FP と水素結合したメタノールの OH 伸縮振動に帰属される。図 2- , は、それぞれ n=2, 3

クラスターのスペクトルであり、吸収バンドは、n=1 クラスターに比べて更にレッドシフトしている。最も低振動数側の吸収バンドは、FP 環の孤立電子対に水素結合した OH 伸縮振動であり、クラスターサイズが大きくなるにつれて、水素結合が強くなることを示唆する。すべての吸収バンドは、FP - 水クラスターより低振動数側に位

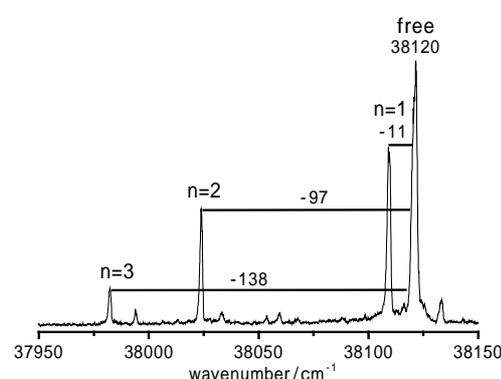


図1 FP(MeOH) nクラスターの蛍光励起スペクトル

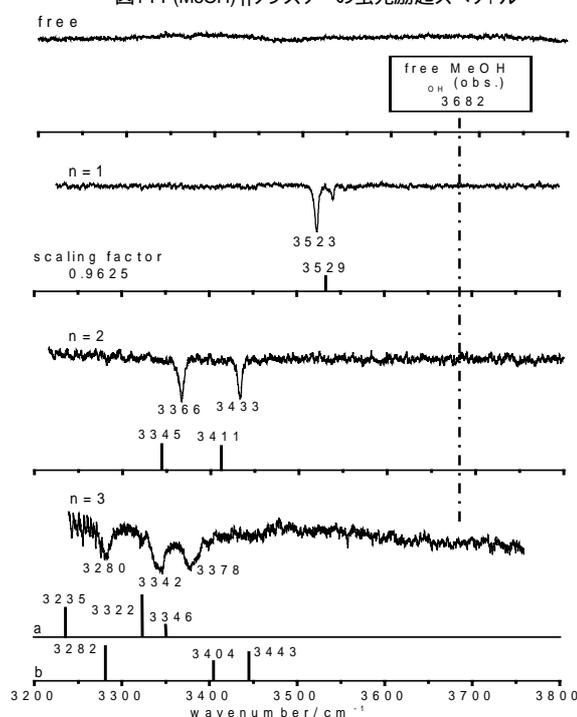


図2 FP(MeOH)nクラスターのOH伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル

置し、より強く水素結合している¹⁾。分子軌道計算によると、 $n=1, 2$ クラスターの安定構造は、それぞれ一種類のみ得られ(図 3- ,), 振動数の計算値は、実測値をよく再現する(図 2- ,)。 $n=3$ クラスターの安定構造は、安定化エネルギーにあまり差が無い図 3- a, b の二種類が得られた。 a 構造は、FP の 6 位の CH がメタノールと弱く水素結合することによって、この伸縮振動の吸収強度が増大するが、 b 構造は、鎖状に水素結合するために 6 位の CH 伸縮振動の吸収強度に変化は見られない。

$n=3$ クラスターの構造を決定するために測定した CH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。図 4- , ,

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 3030 cm^{-1} 付近の吸収バンド(*)の吸収強度が free FP や $n=1$ クラスターに比べて増大し、broad になっている。 $n=2, 3$ クラスターでの吸収強度の増大は、FP - 水クラスターにも見られ、CH 基が水素結合に関与しているためであり、メタノールと弱く水素結合している FP の 6 位の CH 伸縮振動に帰属される。従って、 $n=3$ クラスターの構造は、 a 構造と決定される。

また、 $2800 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の振動数領域にメチル基の CH 伸縮振動による吸収バンドが観測された。図 4- , , のそれぞれ最も低振動数側の吸収バンドは、メタノールのメチル基の CH 結合が同位相で伸び縮みする ν_3 振動に帰属され、free MeOH の ν_3 (2843.4 cm^{-1}) から約 20 cm^{-1} レッドシフトし、クラスターサイズが大きくなるにつれて、broad になっている。Buchhold らが報告した fluorobenzene - メタノールクラスターの ν_3 は、free MeOH から殆どシフトしておらず²⁾、今回の結果は異なっている。 3000 cm^{-1} 付近の吸収バンドは、メタノールの ν_2 振動に帰属され、free MeOH の ν_2 (2999.4 cm^{-1}) から約 20 cm^{-1} レッドシフトし、メタノール数に応じて分裂して観測された。 $n=1$ クラスターに現れた 2900 cm^{-1} 付近の数本の吸収バンドは、 ν_2 振動と低振動数モードの倍音、結合音が相互作用した結果であり、クラスターサイズが大きくなるにつれて、振動構造が複雑になっていく。

1) 分子構造総合討論会 2003 1Pa067

2) K. Buchhold et al., J. Chem. Phys. 112, 1844(2000)

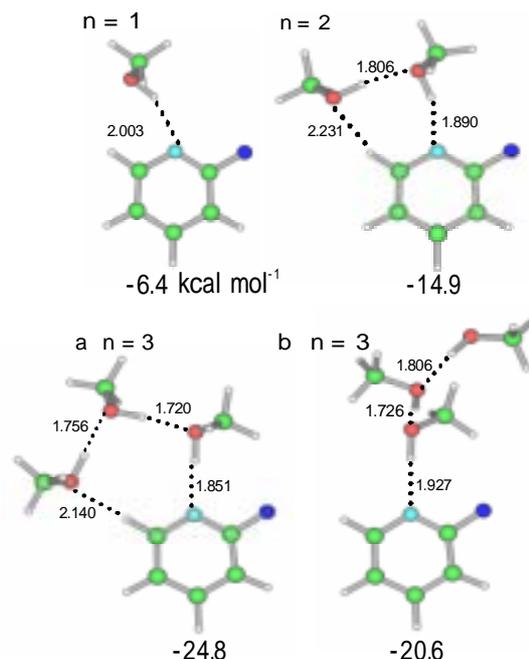


図3 FP(MeOH) n クラスターの安定構造および安定化エネルギー

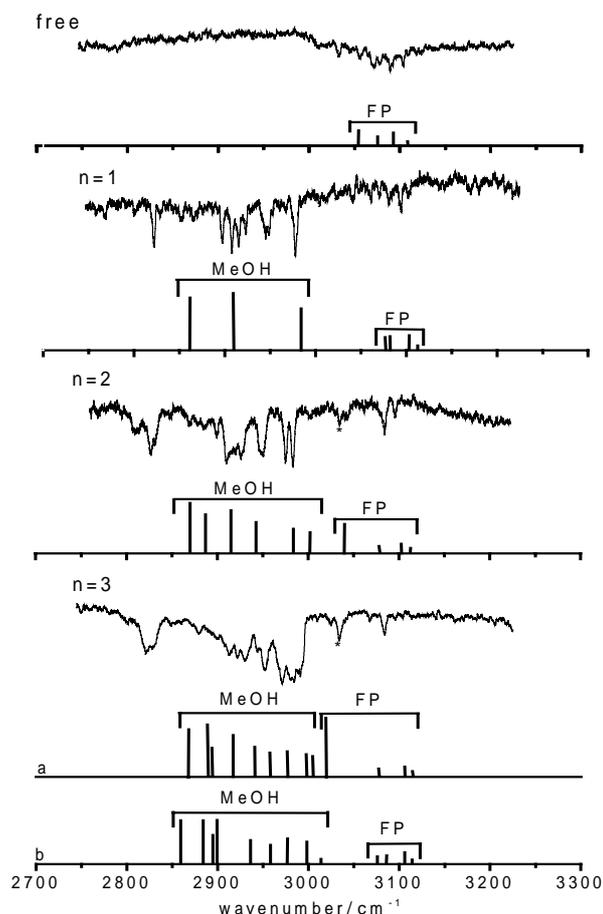


図4 FP(MeOH) n クラスターのCH伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル

図4 FP(MeOH) n クラスターのCH伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル