

## 2P144 赤外吸収による 2-フルオロピリジン-エタノールクラスターに

おける構造異性体の研究 (福岡大・理) ○仁部 芳則, 田中 久美, 丸井 良介, 岡本 臣史,

島田 廣子

【序】 エタノールは気体状態において、OH 基の内部回転によるアンチ型とゴーシュ型の構造異性体が存在し、理論、実験よりアンチ型が安定であるとされている。このような異性体をもつアルコールがクラスターを形成した場合、クラスター間でどのような違いがあるか研究することは興味深い。エタノールがプロトン受容体として働くエタノール-フェノールのクラスター<sup>1)</sup> について、すでに異性体の存在が報告されている。今回、我々はエタノールがプロトンドナーとして振る舞う、2-フルオロピリジン (FP) とエタノールの水素結合クラスターの電子スペクトルの測定を行い、2種類の異性体によるものと思われる電子スペクトルを得た。さらに、これらのクラスターの赤外吸収スペクトルを測定し、異性体に基づくクラスターの構造の違いについて検討した。

【実験及び計算】 実験はすべて超音速自由噴流中において行った。電子スペクトルはレーザー誘起蛍光法、赤外吸収スペクトルは蛍光ディップ法を用いて測定した。クラスターの安定構造及び基準振動計算は九州大学の高性能演算サーバー上のガウシアン 03 によって行った。構造最適化には MP2 又は密度汎関数法を用い、振動数計算は B3LYP/6-311++G (d, p) により、非調和性まで考慮して行った。

【結果と考察】 右図に FP とエタノールを同時に真空中に噴出して得られた、蛍光励起スペクトルを示す。エタノールがない場合は  $38019 \text{ cm}^{-1}$  にフリーの FP の 0-0 バンドのみが現れる。これまで測定した水やメタノールクラスターとの類推から、0-0 バンドよりわずかに低エネルギー側に現れたバンドを 1:1 クラスターと帰属し、さらに低エネルギー側に出現したバンドを 1:2 クラスターと帰属した。1:1 クラスターに帰属されるバンド付近に 4 本のバンドが観測されたが、その中で最も高エネルギー側の d バンドは水とのクラスターであることが分かった。

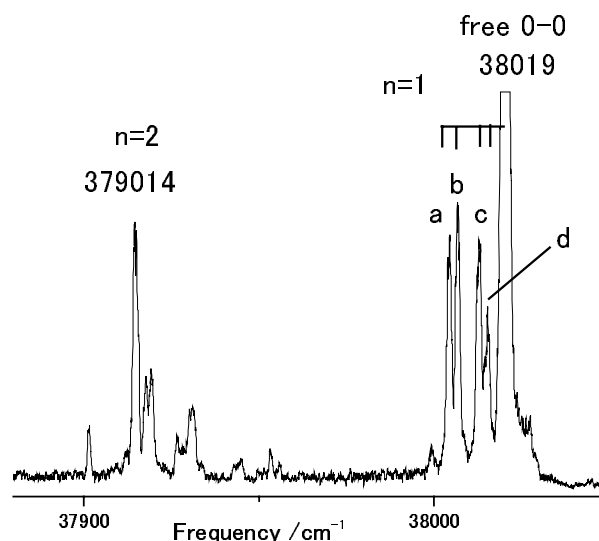


図1 FP-エタノールクラスターのLIFスペクトル

た。従って、a、b、cの3本のバンドがエタノールとFPとのクラスターによるバンドである。3本のバンドが同じクラスター種かどうか確かめるために、uv-uvのホールバーニングスペクトルを測定した。その結果、aとcは同じクラスター種であり、bはa、cとは異なる種類であることが分かった。従って、この領域に少なくとも2種類の異性体が存在することが分かった。我々はこのクラスターをフェノール-エタノールの結果から類推して、エタノールのアンチ型、ゴーシュ型に基づく異性体によるものではないかと考え、赤外吸収の測定を試みた。

図2に a、b、c のバンドをそれぞれプローブして得られた赤外吸収スペクトルを示す。紫外のホールバーニングスペクトルで得られた結果を反映して、a と c のバンドをプローブした場合のスペクトルは同じ振動構造を示した。計算結果からはアンチ型、ゴーシュ型の振動数はそれぞれ  $3470, 3464 \text{ cm}^{-1}$  であり、それぞれの異性体の OH 伸縮振動はクラスター形成によって、フリーから  $195, 172 \text{ cm}^{-1}$  だけシフトすると計算された。つまりアンチ型のクラスターが大きなシフトを示すと予想される。フリーのエタノールの気相における OH 伸縮振動はアンチ、ゴーシュそれぞれに対して  $3676, 3660 \text{ cm}^{-1}$  と観測されている。

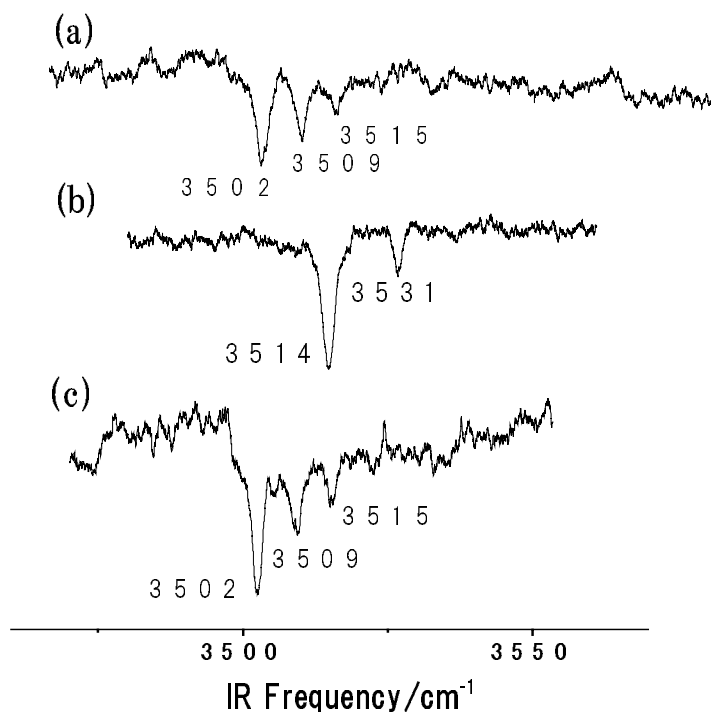


図2 FP-エタノール1:1クラスターの IR ディップスペクトル  
a,b,c はそれぞれ図1のバンド a,b,c をプローブして得られたスペクトル

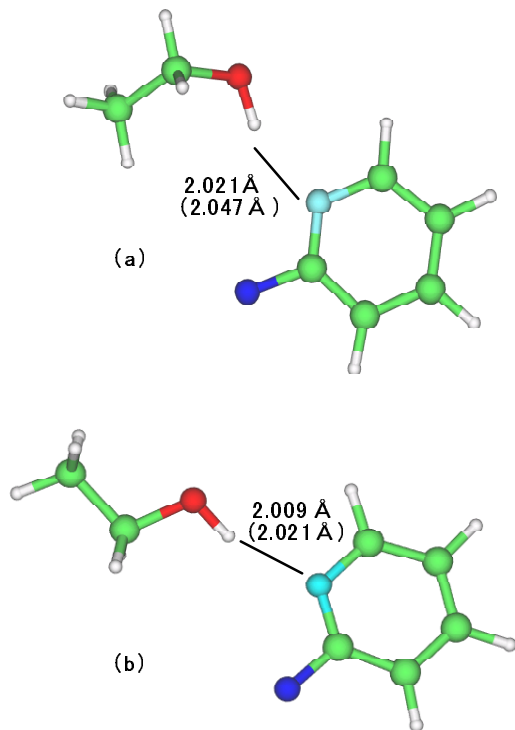


図3FP-エタノールクラスターの構造(a)ゴーシュ型(b)アンチ型 ( )内は MP2 による計算結果。図中の値はH...N間の結合距離

従って低振動数側のピークをゴーシュと帰属すると、シフトはアンチ、ゴーシュそれぞれ、 $162, 158 \text{ cm}^{-1}$  となり、あまり差がない。逆に低振動数側をアンチと帰属すれば振動数のシフトはアンチ、ゴーシュに対して  $174, 156 \text{ cm}^{-1}$  となる。従って振動数のシフトの計算結果から考えると、低エネルギー側に現れたバンドがアンチ、高エネルギーのバンドがゴーシュと帰属できる。得られた振動数から、アンチ型がピリジン環と強い水素結合を作ると結論される。計算で得られた水素原子とピリジン環の窒素の結合距離(図3)を比べてみても、アンチ型が若干短くなっており、これはMP2による計算でも同様の傾向であった。講演ではCH伸縮振動領域の赤外吸収スペクトル、さらには電子スペクトルが観測されている、エタノールとの1:2クラスターについても、赤外吸収スペクトルを測定し、構造について議論する。

1) J. Chem. Phys. A 5918 103 (1999)