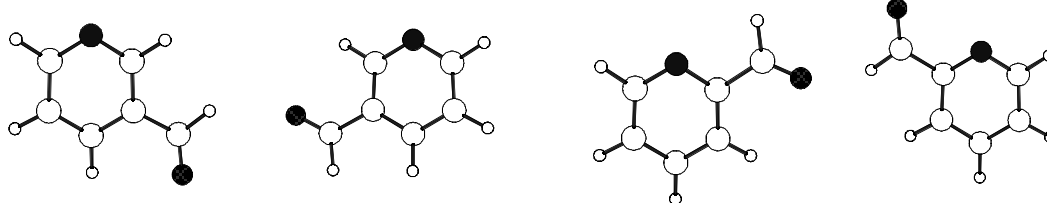


## ピリジンカルボキシアルデヒド類の回転異性体の Ar マトリクス中の赤外吸収

伊藤 隆夫<sup>1)</sup>、大野 啓<sup>2)</sup>、勝本 之晶<sup>1)</sup>、横田 知彦<sup>2)</sup><sup>1)</sup> 広島大院・総合科学、<sup>2)</sup> 広島大院・理

**要約** ピリジンカルボキシアルデヒド (ニコチンアルデヒド、PCA) には三つの構造異性体 (*o*-, *m*-, *p*- または 2-, 3-, 4-PCA) が存在するが、このうち 2- と 3-PCA にはそれぞれに二つの安定な回転異性体が存在する (図 1)。2-, 3-, 4-PCA の赤外吸収スペクトルを低温 Ar マトリクス中で測定し、UV 照射により 3- と 4-PCA の二つの回転異性体の赤外吸収帯を分離同定し、各赤外吸収帯を密度汎関数法 (DFT) による振動計算から帰属した。紫外線照射前後の赤外吸収帯の強度変化から、3-PCA の二つの回転異性体の基底状態でのエネルギー差  $E(S_0)$  を決定した。この  $E(S_0)$  の値を DFT 計算結果と比較した。3-PCA では *anti* 異性体が安定なことを計算と実験から示した。2-PCA の分子内水素結合と光化学反応についても議論した。



**Fig. 1.** Molecular structures of 2- and 3-pyridinecarboxaldehyde (2- and 3-PCA). The left is *anti* and the right is *syn* structure for each PCA.

**実験** 赤外測定は MCT 検知器付きの JASCO FT/IR-615 分光器により行い、試料は Ar ガスで希釈し、15 K に冷やした CsI 板に吹付た。異性体の分布比は吹付直前の温度 294 K での比と仮定した。DFT 計算は B3LYP6-311++G(3df,2pd) 水準で行った。

**結果と考察** 2-, 3-, 4-PCA の赤外吸収スペクトルを低温 Ar マトリクス中で測定し、3- と 4-PCA では UV 照射により二つの回転異性体の赤外吸収帯を分離した。DFT による振動計算結果との比較から、分離した 2- と 3-PCA の二つの回転異性体の 3000 ~ 6000  $\text{cm}^{-1}$  領域の赤外吸収帯の帰属を行った。図 2 に 2-PCA を例として示したように、計算した赤外スペクトルは分離した実測したスペクトルと非常に良く一致対応しており、帰属の正当性が確認できた。UV 照射前後の赤外吸収帯強度  $I$  から 3-PCA の二つの回転異性体の存在比  $N_s/N_a$  を次式 (1) から決定した。

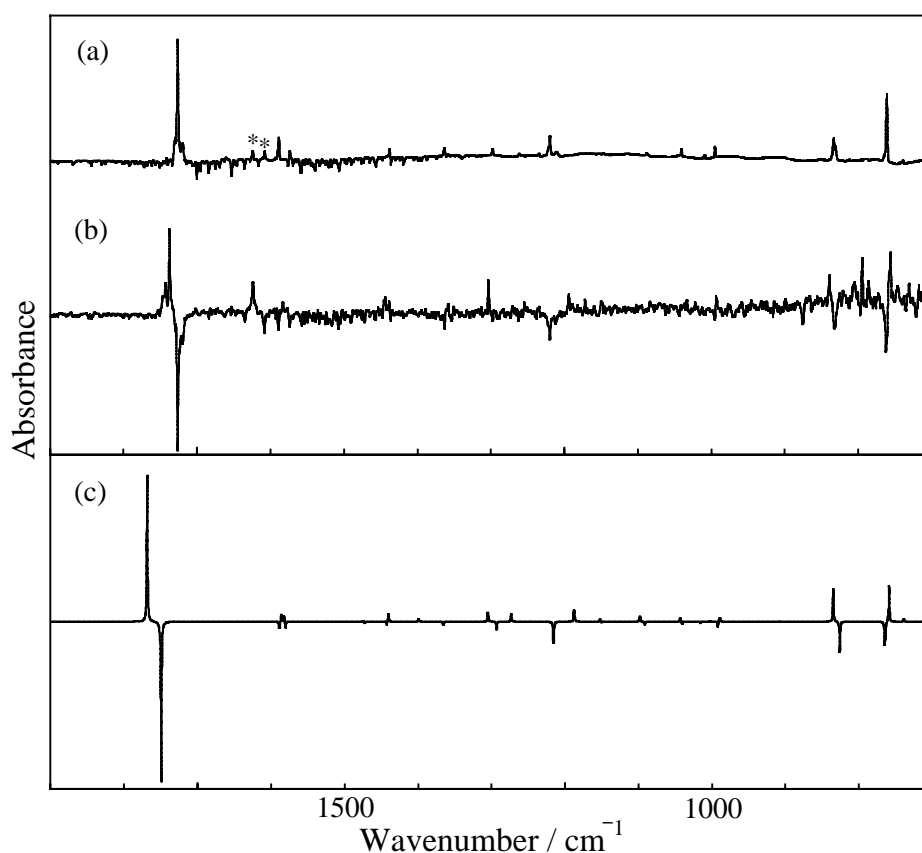
$$N_s/N_a = -(I_a - I_a') / (I_s' - I_s) \times I_s'/I_a' \quad (1)$$

ここで ‘ と “ はそれぞれ UV 照射前と後の試料を意味し、a と s は *anti* と *syn* を示す。試料作製直前の温度 (294 K) での  $N_s/N_a$  の値から、基底状態におけるエネルギー差  $E(S_0)$  を求めた。DFT 計算から求めた  $E(S_0)$  と赤外吸収パターンに基づいて、回転異性体の帰属 (*anti* または *syn*) を行った。その結果、3-PCA では *anti* が *syn* 異性体よりも安定なことが示された。  $E(S_0)$  の DFT 計算値は 222  $\text{cm}^{-1}$ 、赤外吸

収からの実測値は  $376\text{ cm}^{-1}$  である。

2-PCA の syn 体、3-PCA の anti と syn 体、4-PCA では  $2817\text{--}2854$  と  $2739\text{--}2749\text{ cm}^{-1}$  領域でフェルミ分裂が観測された。2-PCA の anti 体では分子内 C-H...N 水素結合した C-H 伸縮バンドが高波数に移動し、CHO 変角モードと離れるためフェルミ共鳴は観測されない。2-PCA の anti 異性体では、分子内 C-H...N 水素結合の形成によりアルデヒド基の C-H 結合距離が短くなり、syn 異性体では N と O 原子との反撥により C=O 結合距離が短くなっていることが DFT 計算から示された。

2-PCA では UV 照射により -CHO 基の回転と 2-PCA ピリジン + CO の光化学反応が同時に起こっていることも赤外吸収測定から示された。



**Fig. 2.** Observed and calculated infrared spectra of 2-pyridinecarboxaldehyde (2-PCA): (a) spectrum obtained immediately after the deposition of the sample at 15 K; (b) the difference spectrum, where the spectrum obtained before UV irradiation is subtracted from that obtained after UV irradiation ( $370\text{ nm} > \lambda > 300\text{ nm}$ ); (c) calculated spectrum, where the bands of the anti and syn rotamers are shown by the downward and upward bands, respectively. The bands corresponding to water in the matrix are indicated by asterisks.

**Ref:** K. Ohno, T. Itoh, C. Yakota, Y. Katsumoto, *J. Molec Struct.*, (2006) in press.