

## 1P007

### 振動分光法による 3-アミノピリジン-(水-メタノール)混合クラスターの溶媒和構造の決定

(福岡大院理) ○小川真央、石田陽一、山田勇治、仁部芳則

### Determination of Solvation Structure of 3-Aminopyridine-(Water-Methanol) Mixed Clusters by Vibrational Spectroscopy

(Fukuoka Univ.) ○Mao Ogawa, Yoichi Ishida, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序】水素結合の研究は、DNA の二重らせん構造のような生体内の分子間相互作用を議論する上で重要な情報が得られると期待されている。当研究室では、ピリジン誘導体とプロトン性溶媒との間に形成される水素結合について分光研究を行ってきた。ピリジンやピラジン等の含窒素複素環式芳香族分子の溶媒和構造は、近接した  $n\pi^*$  および  $\pi\pi^*$  電子励起状態の変化を伴い光励起後の緩和過程に様々な影響を与える。これまでに 3AP の水-メタノールクラスターは、溶媒和が進むと 3AP-水 1 : 2 クラスター(W2)と 3AP-メタノール 1 : 2 クラスター(M2)共にピリジン環の N 原子から 2 位の CH 基へと溶媒分子が環状に水素結合を形成することが分かっている。

そこで本研究では、超音速ジェット中での 3AP-(水-メタノール)混合クラスターの溶媒和構造を検討した。一般に水素結合の形態を観測する際には、Raman や赤外スペクトルの OH 伸縮振動領域が用いられるが、本研究では、メタノールの CH 伸縮振動領域に着目した。これまでの報告で、水-メタノールクラスターにおけるメタノールは、水素結合のアクセプターとして働くと CH 伸縮振動領域が blue-shift することが明らかとなっている。このことを利用して 3AP-水-メタノールクラスターにおいて、水とメタノールのどちらの溶媒分子がピリジン環の N 原子に水素結合を形成するのかを検討した。

【実験】加熱した 3AP を、水-メタノール混合溶媒(室温)と共に背圧約 3atm の He キャリアーガスを用いて超音速ジェットとして噴出し、チャンバー内で極低温に冷却した(超音速ジェット法)。ここで波長可変の紫外レーザーを掃引し、電子遷移による蛍光を検出することで電子スペクトルを測定した(LIF 法)。また、観測さ

れた電子スペクトルの各バンドに紫外レーザー波長を合わせて固定し、紫外レーザーより時間的に先に波長可変の赤外レーザーを掃引することで赤外スペクトルを測定した(IR-Dip 法)。更に、理論的なアプローチとして量子化学計算(密度汎関数法 B3LYP/6-311++G(d,p), Møller-Plesset 摂動法 MP2/6-311++G(d,p))を利用した構造最適化と振動数計算(スケーリングファ

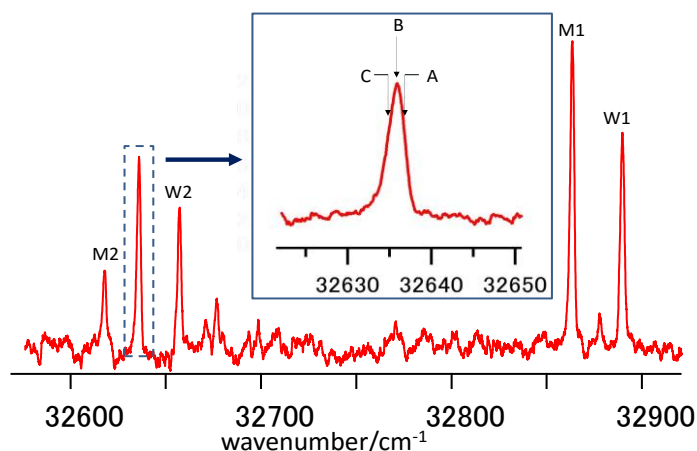


Fig.1 3AP-水-メタノール混合クラスターの LIF スペクトル

クター : 0.9634)を行い、観測結果と比較した。

【結果と考察】3AP, 水, メタノールの混合気体の LIF スペクトルを観測した結果、W2 と M2 の間に 1 本のピークが得られた (Fig.1)。このピークに probe 波長を合わせて赤外光を掃引して得られた IR スペクトルを Fig.2 に示す。また、量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p) レベル) により得られた、異性体 WM と MW のスティックスペクトルと、実測

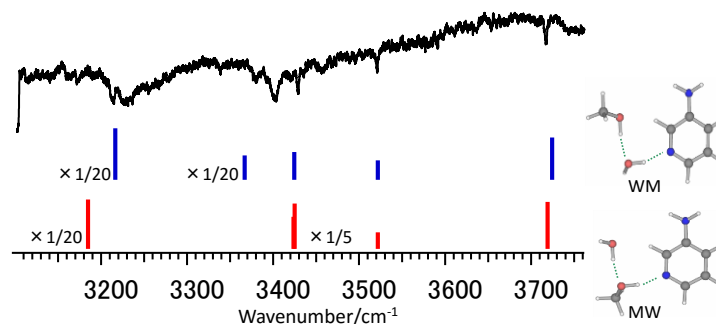


Fig.2 3AP-水-メタノール混合クラスターの IR スペクトルと異性体のスティックスペクトル

の IR スペクトルを比較した。WM は、3AP のピリジン環の N 原子と水が水素結合を形成し、MW はメタノールが水素結合を形成する構造をとる。しかしながら、クラスター構造から予想されるものより多くのバンドが得られ、これらの結果からは、構造が2つ存在する可能性もあるが、フェルミ共鳴によるOH変角振動の倍音が現れる可能性も考えられ、明確な帰属は困難であった。

次に、同じ LIF のピークに対してわずかに波長をずらした A,B,C の位置を probe 波長として CH 伸縮振動領域の IR スペクトルの観測を行った (Fig.3)。メタノールの OH 基に対して *anti* の位置の CH 伸縮振動 ( $\nu_2$ ) に帰属される Dip が  $2980\text{cm}^{-1}$  付近に 2 本現れ、更に A から C へと probe 波長を低波数側へ変化させるにつれて、2 本の Dip の低波数側の相対強度が大きくなった。量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(d,p) レベル) との比較の結果 3AP-水-メタノール混合クラスターの  $\text{CH}_3$  基の振動は、この領域においてわずかにずれたバンドを有することが予想された。つまり、3AP-水

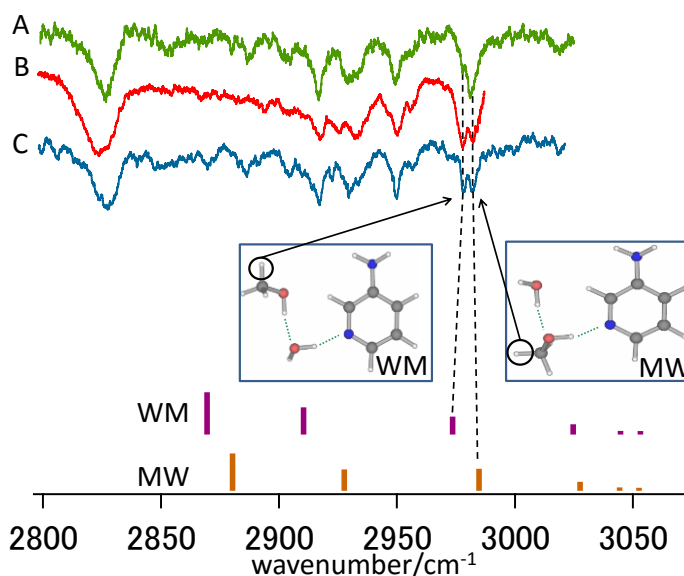


Fig.3 異なる probe 波長 (A,B,C) における 3AP-水-メタノール混合クラスターの IR スペクトルと量子化学計算から得られた構造異性体のスティックスペクトル

-メタノール混合クラスターにおける Fig.3 丸印で示したメタノールの CH の  $\nu_2$  振動が、WM と MW でわずかに異なることが分かった。これらのことから、3AP-水-メタノール 1 : 1 : 1 クラスターは、2 種の構造異性体 (WM, MW) が存在し、電子遷移エネルギーがほとんど同じであるため、LIF スペクトルには 1 本のバンドとして現れたと結論できる。