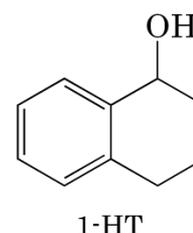


超音速ジェット中における1-ヒドロキシテトラリンの分子構造

(東工大院理工) ○堤 裕一郎, 磯崎 輔, 鈴木 正, 市村 禎二郎

【序】近年、フレキシブルな分子の構造の安定化に大きく寄与しているとして、弱い水素結合が注目されている。単結合で結ばれた五員環骨格を持つインダノールやアミノインダンにおいて、 π 電子系との相互作用による、弱い分子内 $O-H\cdots\pi$, $N-H\cdots\pi$ 水素結合が分子構造の安定化に大きな影響を与えることが報告されている。[1, 2, 3]

テトラリンは単結合で結ばれた六員環骨格を持ち、そこに OH 基を置換した1-ヒドロキシテトラリン (1-HT) では、OH 基の配向の違いにより異性体が存在することが考えられる。異性体の分子構造は $O-H\cdots\pi$ 水素結合に影響を受けると考えられ、インダノールの五員環部分を六員環に置き換えたことから、水素結合の強度、また、距離、方向などの結合パラメータの違いを生じることが予想される。1-HT の安定に存在する異性体を実験により明らかにし、その安定性に対する分子内水素結合の寄与を評価、さらに比較検討することで弱い水素結合の本質を解明することができるのではないかと考えた。そこで、本研究では超音速ジェット条件下で 1-HT の電子スペクトルを測定し、観測された異性体の分子構造について考察した。



【実験】90°Cに加熱した試料蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの倍波を用いた。ジェット流に対してレーザーを照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出して、レーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル、分散蛍光(DF)スペクトルを測定した。また、Gaussian 03 を用いて、量子化学計算を行った。

【結果・考察】図1に1-HTのLIF励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された36800 cm⁻¹のバンドから余剰エネルギーの小さい領域にいくつかのバンドが観測された。36800, 36941 cm⁻¹から始まる振電バンドのシリーズが観測され、36800, 36941 cm⁻¹のバンドを異なる異性体の0-0バンドと帰属した。

それらの分子構造について議論するために、DFスペクトルの測定をした。図2, 3に、それぞれ36800, 36941 cm⁻¹のバンドを励起して得られたDFスペクトルを示す。また、量子化学計算(B3LYP/6-311+G**)により分子構造の最適化を行った。その結果、図4に示すように6個の異性体の存在が示唆された。OH基がエクアトリアル位(異性体A-C)、アキシアル位(異性体D-F)に配座した構造に対して、それぞれOH基の配向が約120度ずつ異なった構造がエネルギー的に安定となった。最も安定な異性体Dと、異性体A,Eとのエネルギー差はそれぞれ48, 89 cm⁻¹であり、その他の異性体では350 cm⁻¹以上不安定であった。異性体A,D,Eでは、OH基の水素原子がベンゼン環の方を向いており、弱い水素結合による安定化を受けているものと考えられる。

DFスペクトルと振動数計算の結果およびテトラリンで観測された振動バンド^[4]を比較検討す

ることにより振動バンドの帰属を行い、 36800 , 36941 cm^{-1} のバンドはそれぞれ異性体 D, A によるものであることがわかった。発表では、観測された分子構造における弱い水素結合の役割について、議論をする。

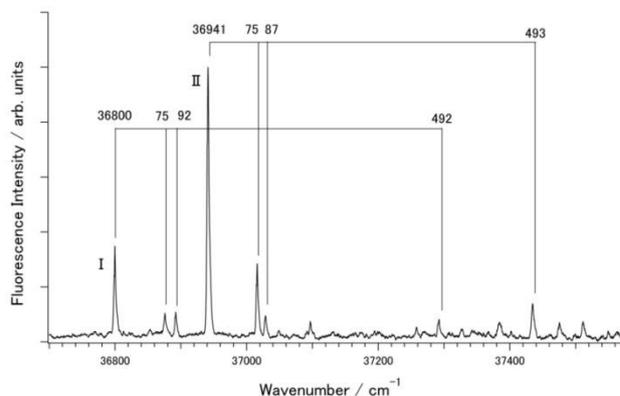


図1 1-HT の LIF 励起スペクトル

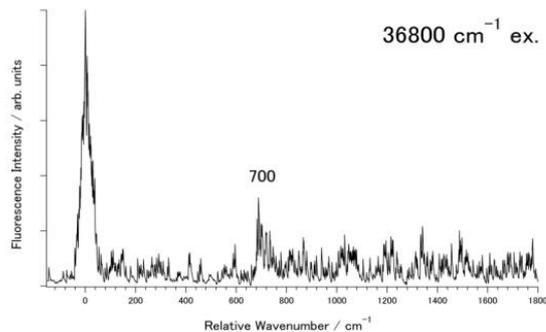


図2 36800 cm^{-1} のバンドを励起して得られた DF スペクトル

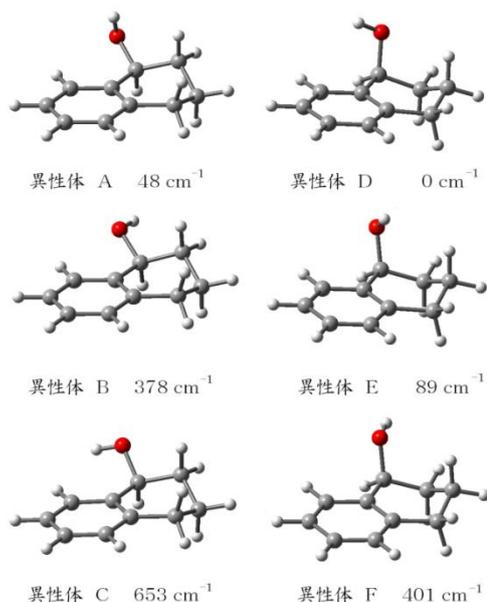


図4 量子化学計算(B3LYP/6-311+G**)によって示唆された6個の異性体

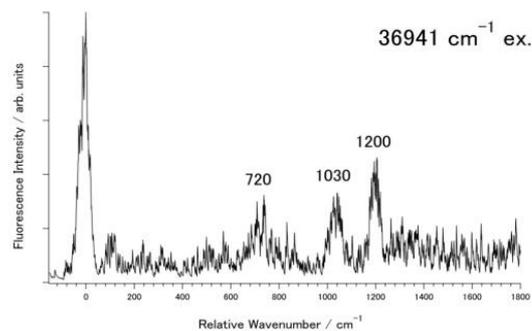


図3 36941 cm^{-1} のバンドを励起して得られた DF スペクトル

References

- [1] Isozaki *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 214304.
- [2] Hiroshi Iga *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*(27), 5981
- [3] Velino *et al.*, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 565.
- [4] Yang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8429.