

CH/ π 相互作用モデルクラスターの赤外分光と高精度理論計算 ～ベンゼン-エタンの構造決定～

(東北大 院理¹、産総研 計算科学²) 林 聖将¹、藤井朱鳥¹、都築誠二²

【序】CH/ π 相互作用はC-H基と芳香環 π 電子との引力相互作用を指し、その性質や分子間構造・機能性発現における役割については様々な議論がある。CH/ π 相互作用は分子性結晶のX線構造解析の統計処理により示されたアルキル基と芳香環との接近傾向を端緒として提唱された概念である。その性質を明らかにするためには、様々な相互作用が競合する結晶中からCH/ π 相互作用による部分のみを切り出したと見なせる、ベンゼンと炭化水素分子との気相二分子クラスターが良いモデルとなる。ベンゼンと(メタンを除く)直鎖炭化水素分子のクラスターに関しては、これまで電子スペクトルの測定があるものの、分子間相互作用の働きを表す分子間構造については様々なレベルの計算が報告されているだけであり、その検証が必要である。^{(1),(2)} 本研究では直鎖炭化水素の中で最も単純なエタンに注目し、直鎖アルキル基と芳香環との相互作用様式の解明を目指した。赤外-紫外二重共鳴法によりベンゼン-エタンクラスターの異性体分離した赤外スペクトルを観測し、高精度 *ab initio* 計算との比較を行った。その結果、従来存在が示唆されていた3本のC-Hによりエタンがベンゼン環上に立つ3点支持構造は安定ではなく、1点支持構造の異性体のみが存在することが分かった。

【実験・計算】ジェット冷却により得られるベンゼン-エタン(1:1)クラスターに、質量選別共鳴多光子イオン化検出赤外-紫外二重共鳴法を適用した。ベンゼン側の $S_1-S_0 6^1_0$ 遷移を用い、構造異性体を電子遷移により選別してC-H伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した。

CH/ π 相互作用の定量的な取り扱いでは電子相関を取り込んだ高精度計算が必須である。クラスターの安定構造をMP2/aug(d,p)-6-311G**レベルで最適化し、相互作用エネルギーを外挿法によりCCSD(T)/basis set limitレベルまで見積もった。

【結果と考察】ベンゼン-エタン(1:1)クラスターの $S_1-S_0 6^1_0$ 遷移電子スペクトルを図1に示す。これは以前にBernsteinらにより報告されたものと基本的に同一であり、顕著なプログレッション(system I, II)は2種の異性体による分子間振動として帰属されてい

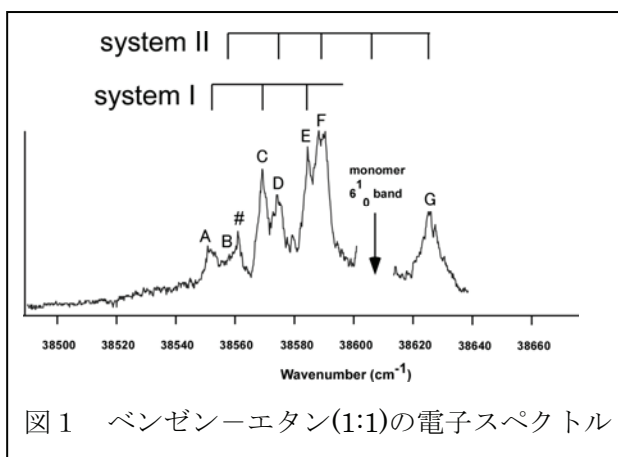


図1 ベンゼン-エタン(1:1)の電子スペクトル

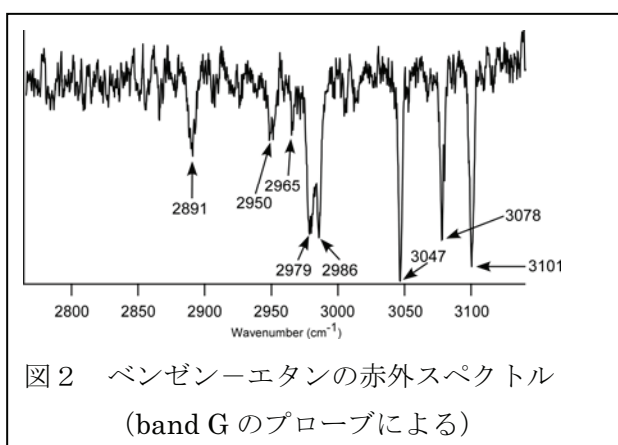


図2 ベンゼン-エタンの赤外スペクトル
(band Gのプロープによる)

る。(1) バンド A,C,D,F,G をプローブして得た赤外スペクトルは、異性体によると帰属されてきた二つの振動プログレッションそれぞれからバンドを選択したにもかかわらず、全て同一であった。代表例としてバンド G プローブによるものを図 2 に示す。3000cm⁻¹以上に現れるバンドはベンゼン側の C-H 伸縮振動であり、モノマーベンゼンのそれと 1cm⁻¹以内で振動数が一致する。これはエタンが芳香環上に位置する構造であることを示している。一方、3000cm⁻¹以下のバンドはエタン側の C-H 伸縮振動であり、モノマーでは赤外禁制なバンド(2950cm⁻¹)が現れると共に、~2980cm⁻¹の赤外活性二重縮重バンドが明瞭な分裂を示している。この縮重振動の分裂は、エタンの 3 回対称性が実効的に失われていることを表している。ベンゼン-メタンとは異なり、(3)メチル基内部回転の兆候はスペクトル中に見られず、芳香環との相互作用によりメチル基の配向が固定されている事が分かる。

ベンゼン-エタンクラスターの構造としては図 3 に示す α と β の 2 種が代表的構造として考えられる。異性体 α は C-H による 3 点支持構造であり、クラスター全体で 3 回軸を保持している。一方、C-H による 1 点支持構造の β ではこの 3 回軸が失われている。Bernstein らによる経験ポテンシャル計算では α と β の 2 種をそれぞれ電子遷移中のプログレッションのキャリアと同定している。(1) しかし、今回の高精度計算では、 β は安定構造として得られたが、 α はサドルポイントとなった。

各構造に基づく赤外シミュレーションを図 3 に示す。構造差によるスペクトルの違いは、弱い相互作用を反映してそれほど大きなものではなく、赤外禁制バンドの出現は 2 種の異性体で共に再現されている。しかし赤外活性二重縮重伸縮振動は 3 回軸を持つ異性体 α では分裂せず、明らかに実測スペクトルと異なる。これに対して、3 回軸が失われる異性体 β では実測と同程度の分裂が良く再現される。

以上の赤外分光と高精度計算の結果は一致して C-H の 3 本支持構造(異性体 α) を否定し、C-H 1 本支持の異性体 β またはこれに類似した構造を示している。異性体 β 以外の安定構造を現在探索中であるが、これまで 4 種が見つかった β 類似の平衡構造は、全てサドルポイントであった。本講演では異性体構造について電子スペクトルの帰属と併せて更なる議論を行う。

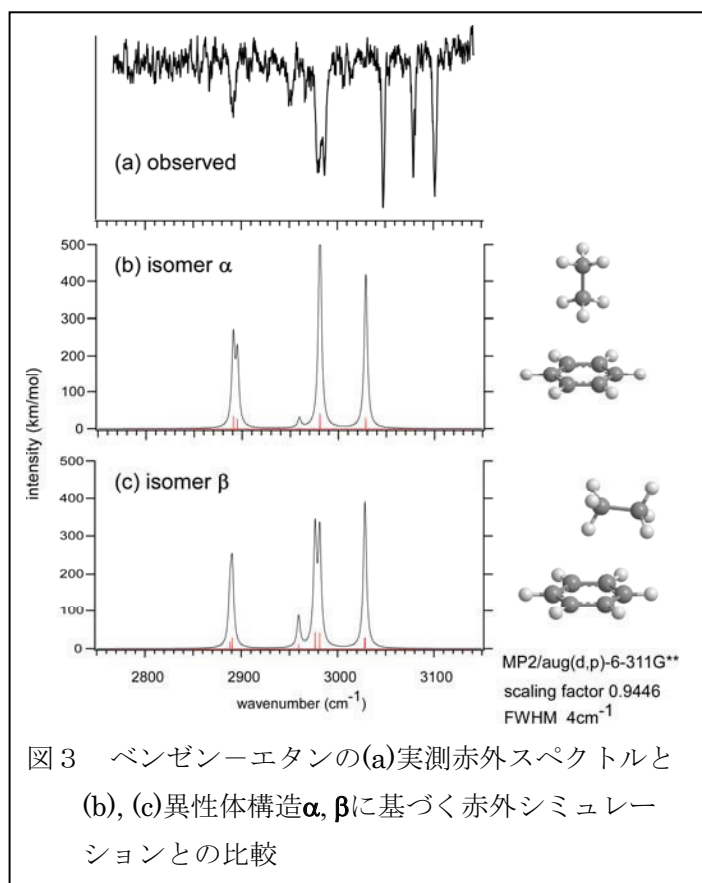


図 3 ベンゼン-エタンの(a)実測赤外スペクトルと (b), (c)異性体構造 α , β に基づく赤外シミュレーションとの比較

- (1) M. Schauer, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **82**, 726 (1985).
- (2) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimar, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3746 (2000).
- (3) S. Morita, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10583 (2006).