

## 1A08

### 赤外吸収分光によるピロール溶媒和クラスターの水素結合構造の研究

(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、岩本純一、本間健二

【序】 溶液を微視的に抽出したモデルとして、超音速ジェット法により生成される溶媒和クラスターは長年関心が持たれている系である。これまで、芳香族分子を溶質としたクラスターについて、溶質-溶媒間の分子間相互作用、溶媒分子間のネットワーク構造形成、溶質の励起状態動力学など数多くの研究が分光学的に行われてきた。溶媒に用いられた分子も、水やアルコール、アンモニア、希ガス原子など極めて多岐にわたり、研究成果の蓄積は目覚ましいものがある反面、様々な溶媒和の系が研究し尽くされたようにも思われる。

ところが、基本的な溶媒の一つとして知られるアセトンは、化学研究の様々な分野において重要な役割を果たしているにも関わらず、これを溶媒とした分子クラスターの研究は殆どない。これは、アセトンの  $S_1-S_0$  遷移エネルギーが溶質である芳香族分子のそれよりも低いため、電子励起状態から速いエネルギー緩和が起こり、電子遷移を観測するのが困難であるからと考えられている。従って、アセトンを溶媒としたクラスターの振動状態や分子間相互作用を研究するには、電子遷移を介さない分光法が必要である。

そこで本研究では、高感度赤外レーザー吸収分光であるキャビティリングダウン分光法を用いて、アセトン (以下 Ac) を溶媒とするクラスターの振動分光を行う。複素5員環分子であるピロール (以下 Py) を溶質分子とした溶媒和クラスターを対象として、NH 伸縮振動の観測と量子化学計算により溶媒和構造の解明することを目的とする。

【研究方法】 Py 溶媒和クラスターは超音速ジェット法により生成した。Py (~1 Torr) 及び Ac 分子 (5~30 Torr) の蒸気をヘリウム (2 気圧) に希釈した混合ガスを、パルスノズルより真空チャンバー中に噴出した。

赤外スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2枚の高反射率凹面鏡 ( $R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$ ) を 60 cm 間隔で真空チャンバーに装着し、光学キャビティを形成した。キャビティ軸の位置はパルスノズルの先端から 10 mm 下流とした。差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザー ( $2.6\sim 3.1 \mu\text{m}$ 、分解能  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) をキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を検出することにより赤外スペクトルの測定を行った[1]。

クラスターの最適化構造、基準振動数は、M05-2X/6-311+G(d,p)レベルで計算を行った。

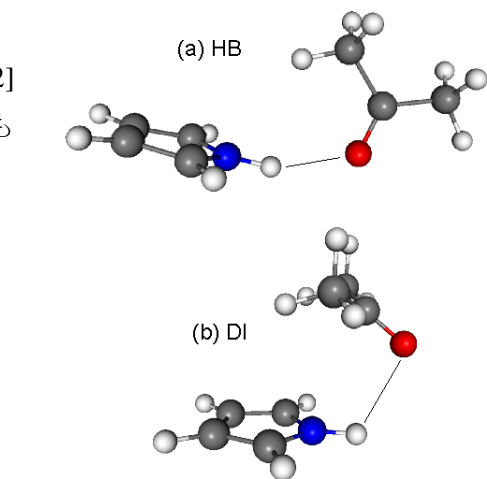
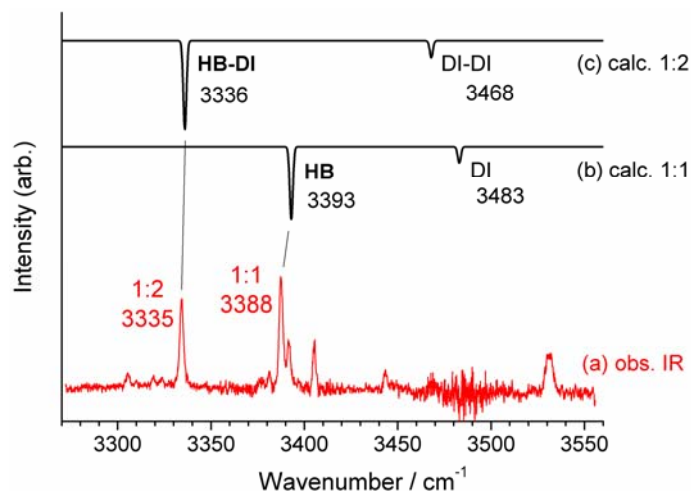
【結果と考察】 図 1(a)に Py/Ac 混合ガスの超音速ジェットにより生成されたクラスターの赤外スペクトルを示す。比較のために、Py 単成分クラスターの赤外スペクトルを図 1(b)に併せて示す。まず図 1(b)には、Py 単量体~4 量体の NH 伸縮振動と既に帰属されているバンドが観測されている[1]。一方、図 1(a)には7つのバンドが観測されているが、その中の4つは図 1(b)の Py クラスターの振動数と一致している。従って、3335、3388、3406  $\text{cm}^{-1}$  の残り3つのバンドが Py-Ac 2成分クラスターの NH 伸縮振動であることがわかった。混合ガス中の Ac 濃度に対して2成分クラスターのバンド強度変化を観測することにより、3388、3406  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを 1:1 クラスターの NH 伸縮振動とそのサテライトバンド、3335  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを 1:2 クラスターの NH 伸縮振動と帰属した。

次に、クラスターの最適化構造と基準振動を計算し、実測の赤外スペクトルと比較することにより、Py/Ac 間の水素結合構造を解明した。図 2 に実測の赤外スペクトル、計算により得られた 1:1 及び 1:2 クラスターの NH 伸縮振動を示す。1:1 クラスターの最適化構造は図 3 に示す様に、Py の NH 基と Ac の CO 基が水素結合する構造 (Hydrogen Bond、以下 HB 構造) と、Ac の CO 基が Py 面上で NH 基と平行に配置して双極子-双極子相互作用している構造 (Dipole Interaction、以下 DI 構造) の 2 種類が得られた。各々の構造における NH 伸縮振動は、HB、DI 構造それぞれ 3393、3483 $\text{cm}^{-1}$ と計算され、前者が実測の 3388  $\text{cm}^{-1}$  の NH 伸縮振動を良く再現した。従って、1:1 クラスターは NH 基と CO 基が水素結合した HB 構造と結論した。尚、3406  $\text{cm}^{-1}$  のサテライトバンドは、水素結合に関与した CO 伸縮振動の倍音と NH 伸縮振動とのフェルミ共鳴により出現したバンドか、NH 伸縮振動に分子間振動が結合したバンドであると現在考えている。

1:2 クラスターの最適化構造は、1 つの Ac が Py と水素結合を形成し、もう 1 つが Py 面上で双極子相互作用した HB-DI 構造と、2 つの Ac が Py 環を挟み込むように双極子相互作用した DI-DI 構造の 2 種類が得られた。2 つの最適化構造の NH 伸縮振動は、HB-DI、DI-DI 構造それぞれ 3336、3468  $\text{cm}^{-1}$  と計算され、前者が実測の 3335  $\text{cm}^{-1}$  を良く再現した。従って、1:2 クラスターは HB-DI 構造であると結論した。

講演では、メタノール溶媒によるクラスターの構造[2]との比較を通して、アセトン溶媒和の特異性についても議論する予定である。

講演では、メタノール溶媒によるクラスターの構造[2]との比較を通して、アセトン溶媒和の特異性についても議論する予定である。



← 図 2. 実測の赤外スペクトルと計算による NH 伸縮振動の比較

↑ 図 3. DFT 計算による Py-Ac 1:1 クラスターの最適化構造

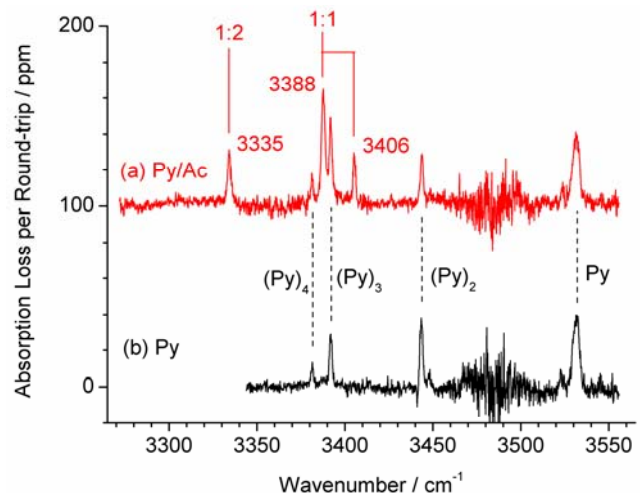


図 1. (a) Py-Ac 2 成分クラスター、(b) Py クラスターの赤外スペクトル