

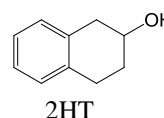
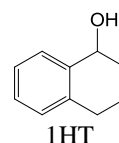
## 超音速ジェット分光法による 2-ヒドロキシテトラリンの配座異性体の構造

(青学大・院理工) ○木伏 美加、磯崎 輔、鈴木 正

### 【序論】

水素結合は、分子構造の安定性を決定する重要な要因の一つである。最近になって、従来の古典的な水素結合である、O-H $\cdots$ O や N-H $\cdots$ O 水素結合とは異なる、C-H $\cdots$  $\pi$  や N-H $\cdots$  $\pi$  水素結合などの非古典的な水素結合が注目を集めている。これらの水素結合は古典的な水素結合に比べて弱いだが、従来の水素結合と同じように、生体分子や高分子での構造の安定化に影響を与えられている。しかし、複雑な分子の物理的、化学的特性を調べることは容易ではないため、簡単な構造の分子についての弱い水素結合の情報を得ることが必要である。

ベンゼン環と飽和六員環から成るテトラリン誘導体は、 $\pi$ 電子系との相互作用による弱い水素結合を理解するのに適した分子である。これまでに、1-ヒドロキシテトラリン(1HT)について、配座異性体の分子構造を分光学的に決定した。その結果、分子内 O-H $\cdots$  $\pi$  水素結合の存在が明らかとなった。<sup>1</sup> また、水素結合の強度は分子の立体配座に依存することが示された。本研究では、2-ヒドロキシテトラリン(2HT)について、超音速ジェット中において電子スペクトルを測定し、観測された配座異性体の分子構造を同定することを目的とした。置換基の位置の違いは水素結合の強度に直接的に影響を与えるので、異性体の安定性を結合距離や結合角と関連付けて定量することで、弱い水素結合の起源を解明できると考えられる。



### 【実験】

加熱した試料蒸気をキャリアガス(Ar, 1.5 atm)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、Nd<sup>3+</sup>: YAG レーザーの三倍波(355 nm)で励起した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 09 を用いて量子化学計算を行った。

### 【結果及び考察】

図 1 に 2HT の LIF 励起スペクトルを示す。36800 から 37850 cm<sup>-1</sup> の間でレーザー光の波長を掃引した。低波数領域にバンドが密集して観測されており、分子をジェット冷却して測定を行うことで、数 cm<sup>-1</sup> の差しかないようなバンドも分離して観測することに成功した。36862 cm<sup>-1</sup> に最も強度の大きいバンドが観測され、高波数側にもいくつかのバンドが観測された。36862 cm<sup>-1</sup> のバンドは特に大きな強度を持つことから、超音速ジェット条件下においては主に 1 種類の異性体が集中的に分布していると考えられる。

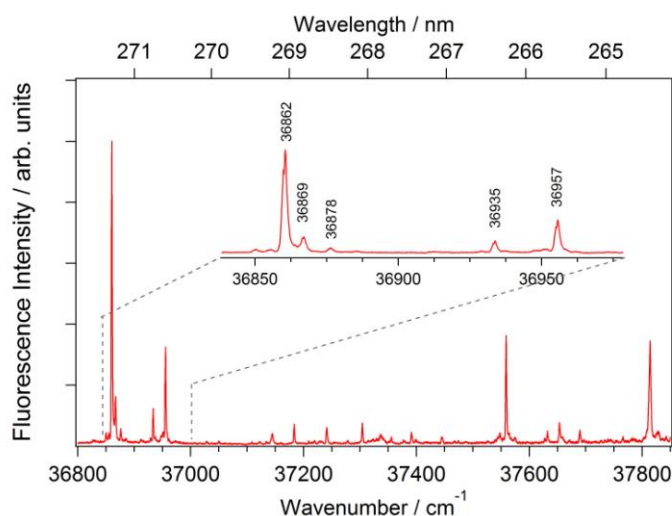


図 1. 2HT の LIF 励起スペクトル

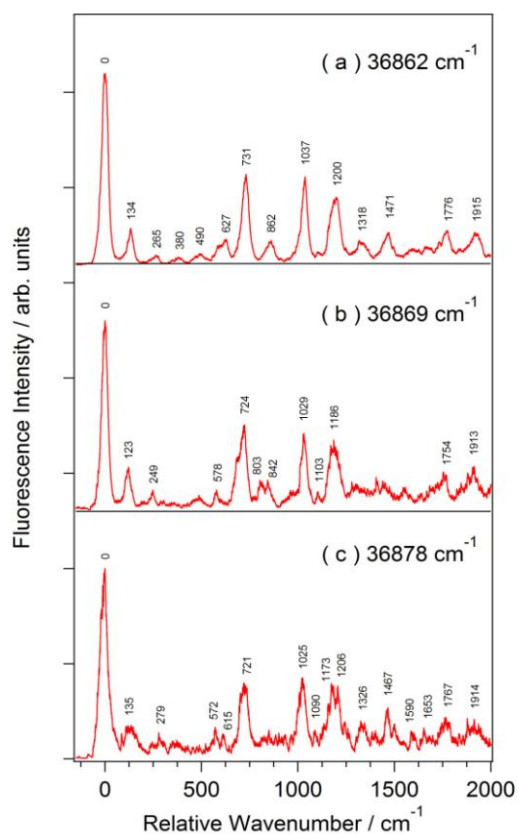


図2 2HT の DF スペクトル

振動構造の帰属を行った。各 DF スペクトルで最も低波数に観測された、134 / 123 / 135  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは飽和環のねじれ振動モードと帰属した。また、731 / 724 / 721  $\text{cm}^{-1}$  のバンドはベンゼン環の C-C 伸縮振動モード、1037 / 1029 / 1025  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは C-H 変角振動モード、1200 / 1186 / 1206  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは飽和環の伸縮振動モードと帰属した。1HT で観測された 2 種類の異性体では、これらの振動はそれぞれ 124 / 111、690 / 718、1031 / 1030、1190 / 1191  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。<sup>3</sup> 2HT では飽和環のねじれ振動とベンゼン環の C-C 伸縮振動において 1HT の場合に比べてブルーシフトしていることがわかった。今後、測定したスペクトルをさらに詳細に解析し、配座異性体の分子構造の同定を行い、弱い分子内水素結合について議論する。

<sup>1</sup> T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, 495, 175. <sup>2</sup> H. Iga *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981. <sup>3</sup> T. Isozaki *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495, 175.

LIF 励起スペクトルで観測されたバンドを励起して、DF スペクトルを測定した。図 2 に 36862, 36869, 36878  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起して得られた DF スペクトルを示す。すべての DF スペクトルにおいて 0  $\text{cm}^{-1}$  に最も強度が大きいバンドが観測された。LIF 励起スペクトルで観測された 36862, 36869, 36878  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、それぞれ異性体の 0-0 バンドであると考えられる。よって、2HT では複数のコンフォーマーが存在することがわかった。

量子化学計算により分子構造の最適化を行った。2HT では、1HT と比べ O-H $\cdots\pi$  水素結合の寄与は小さいと考えられる。この場合、B3LYP 法による計算では長距離相互作用の表現が不十分であり、実験結果を再現しない可能性がある。<sup>2</sup> そこで、分散相互作用に関する経験的な補正項を含んだ  $\omega$ B97XD 法を用いて計算を行った。図 3 に示すように 6 個の配座異性体の存在が示唆された。OH 基がアキシアル位 (A-C)、エクアトリアル位 (D-F) に配座した構造に対して、それぞれの配向が 120 度ずつ異なった構造が安定となった。

DF スペクトルで観測されたバンドについて、量子化学計算による振動解析の結果と比較を行い、

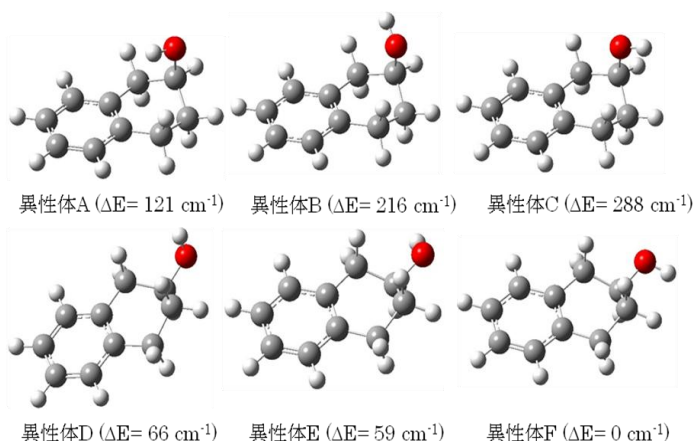


図3. 量子化学計算 ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVDZ) によって示唆された 6 個の配座異性体と相対エネルギー