

## 溶媒和クラスターの構造決定

(福岡大院理) 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則

## Structural determination of benzyl methyl ether monomer and solvated clusters

(Fukuoka Univ.) Hiroko Sasaki, Mai Kano, Yuji Yamada, Yoshinori Nibu

【序論】当研究室では、分子が水素結合する際プロトンアクセプターとして働く複素芳香族化合物である 2-フルオロピリジンや 3-アミノピリジンなどのピリジン誘導体及び、ベンゾフランやジベンゾフランなどのフラン誘導体の溶媒和クラスターについて研究を行ってきた。水素結合クラスターを形成する水やメタノールの OH 伸縮振動のレッドシフト値を比較すると、水素結合の強度は窒素原子よりも酸素原子に結合する場合の方が弱く、特に芳香環中の酸素原子がプロトンアクセプターとして働く場合は非常に弱い水素結合を形成することがわかった。そこで今回は分光学的研究例が比較的少ないエーテル結合に注目し、ベンジルメチルエーテル(BME)を研究対象とした。過去の研究[1]において、Ar マトリックス中では 2 種類の異性体が存在すると報告されている。そこで超音速ジェット中における BME 単量体の構造異性体の帰属を目的として、レーザー誘起蛍光(LIF)法と UV-UV ホールバーニング(HB)法を用いて電子スペクトルを測定した。さらに、BME の水及びメタノール溶媒和クラスターの電子スペクトルと赤外スペクトルを LIF 法と蛍光検出赤外(FDIR)分光法を用いて測定し、量子化学計算の結果と比較することで構造を決定した。

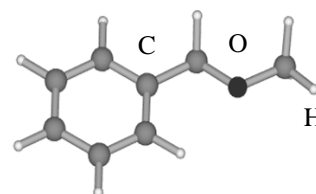


Fig.1

ベンジルメチルエーテル

【実験】He キャリアガス約 3.0 atm 背圧下の超音速ジェット中で、BME 単量体と水及びメタノールの水素結合クラスターの測定を行った。LIF 法と UV-UV HB 法、FDIR 法を用いてそれぞれのスペクトルデータを得た。また、量子化学計算は Gaussian03 を使い、構造最適化を B3LYP、M05-2X、MP2 で、励起状態の計算 (TD-DFT) を B3LYP で基底関数 6-311++G(d,p) を用いて行い、実験結果と比較し構造を決定した。

【結果】Fig.2 に BME 単量体の LIF スペクトルと、LIF スペクトルに現れたバンド A : 37582、B : 38082、C : 38132  $\text{cm}^{-1}$  をプローブして測定し

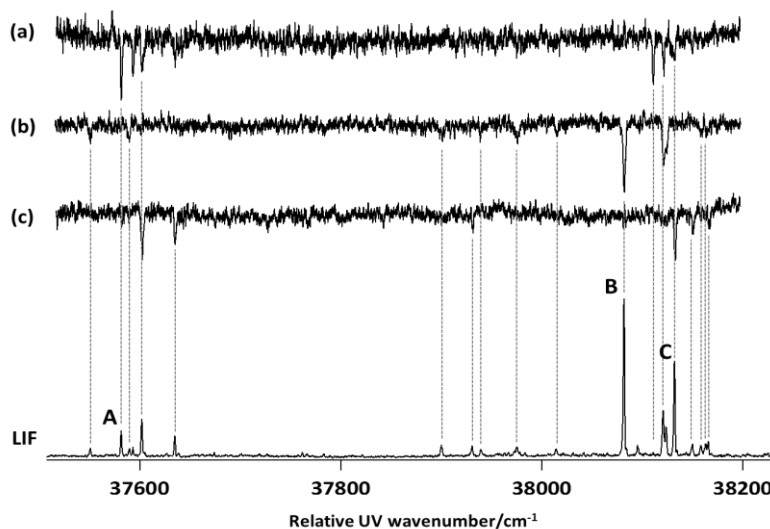


Fig.2 : BME 単量体の LIF, (a)-(c)UV-UV HB スペクトル

た UV-UV HB スペクトルを示す。LIF スペクトルにおいて、 $37600\text{ cm}^{-1}$  付近に複数のバンドが現れている。これらを BME 単量体の origin band と帰属した。このことから、BME 単量体にはいくつかの異性体が存在すると考えられる。さらに  $38100\text{ cm}^{-1}$  付近に振電バンドが現れている。これらと origin band の強度を比較すると、振電バンドの方が強く現れており、特に B では A、C に比べてかなり強く現れている。このことからこの電子遷移は振電相互作用によって強度を得ていると考えられる。また、以前の Ar マトリックス中の研究結果から、BME 単量体の異性体は二種類存在することが報告されている。今回の実験から超音速ジェット中では異性体が三種類存在することがわかった。

Fig.3 に量子化学計算 B3LYP/6-311++G(d,p) から得られた異性体構造を示す。Ar マトリックス中では BME(b)と BME(c)の二種類、超音速ジェット中では BME(a)を加えた三種類の構造が存在することがわかる。また、異性体構造の帰属を行うために TD-DFT 計算から振動子強度を得た。その値は  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移において BME(a):0.0007、BME(b):0.0002、BME(c):0.0007 と小さな値となった。よって  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移は禁制に近く、LIF スペクトル上で強く現れた振電バンドは振電相互作用によって強度を得ており、実験結果とよく対応する。さらに、その振動子強度とボルツマン分布から相対的な origin band の強度を計算して実験値と比較を行った。その結果、LIF スペクトル中のバンド A、B、C はそれぞれ BME(a)、BME(b)、BME(c)の構造であると帰属できた。

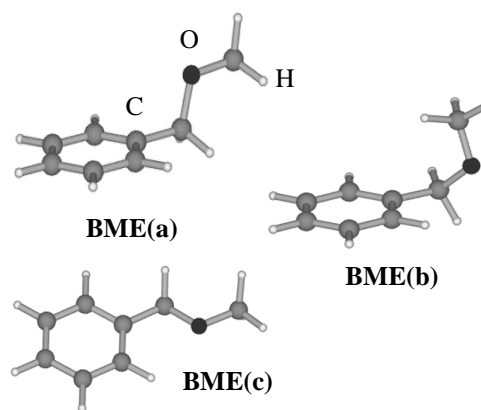


Fig.3 : BME 異性体の安定化構造

Fig.4 に(a)BME 単量体、(b)BME+水、(c)BME+メタノールの LIF スペクトルを示す。スペクトル(b)において  $37586$ 、 $37701\text{ cm}^{-1}$  に水クラスター由来と考えられる二本のバンドを、スペクトル(c)において  $37584$ 、 $37702$ 、 $37707\text{ cm}^{-1}$  にメタノールクラスター由来と考えられる三本のバンドをそれぞれ観測した。本討論会では、それぞれのバンドをプローブして得られた赤外スペクトルについても議論する。

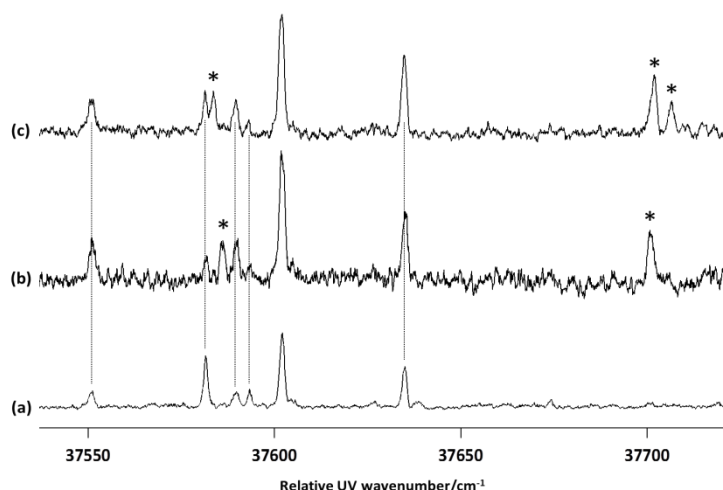


Fig.4 : (a)BME 単量体 (b)BME+水  
(c)BME+メタノールの LIF スペクトル  
(\*はクラスター由来のバンド)

【参考文献】 [1] K.Shin-ya, et al., J. Mol. Struct. 827 155–164 (2007).