

3P019

超音速ジェット分光法を用いた 2-ヒドロキシテトラリンの分子構造の解明：  
非古典的な弱い水素結合の影響

(青学大・院理工) 木伏 美加、磯崎 輔、鈴木 正

Conformations of 2-hydroxytetralin studied by supersonic jet spectroscopy:  
Effect of non-classical weak hydrogen bonding

(Aoyama Gakuin Univ.) Mika Kibushi , Tasuku Isozaki , Tadashi Suzuki

【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。近年、従来の古典的な O-H...O や N-H...O 水素結合とは異なる、C-H... $\pi$  や N-H... $\pi$  水素結合などの非古典的な水素結合が注目されている。これらの水素結合は古典的な水素結合に比べて弱い (<4 kcal mol<sup>-1</sup>) が、生体分子や高分子の構造安定化に影響を与えられている。しかし、高次系の複雑な分子において、個々の水素結合の物理的、化学的特性を調べることは容易ではなく、簡単な構造の分子をモデルとして弱い水素結合の情報を得ることが必要となる。

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、その結果、分子内 O-H... $\pi$  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。ジェット流にレーザーを照射し、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、プローブ光の波長を特定の異性体由来の電子遷移に固定して蛍光を検出しつつ、ポンプ光を時間的に先に照射し、蛍光強度の減少を観測することで UV-UV ホールバーニング (HB) スペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った。

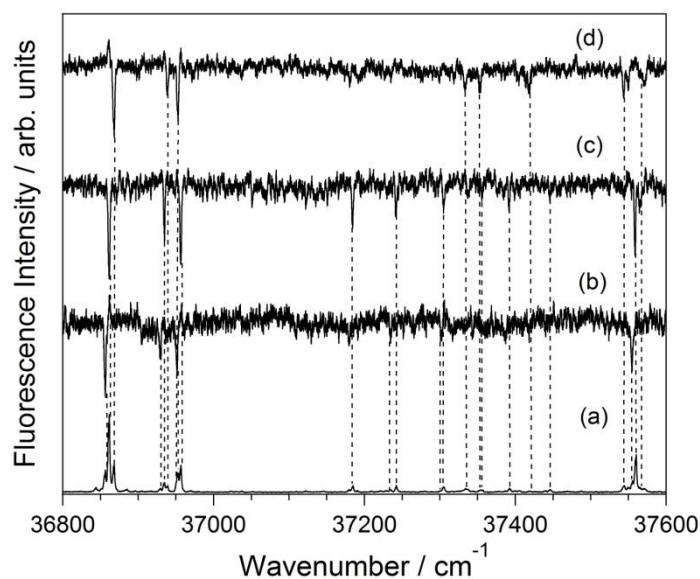


図1. 2HT の(a)LIF 励起スペクトルと (b) 36857, (c) 36863, (d) 36868 cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブして測定した HB スペクトル.

## 【結果及び考察】

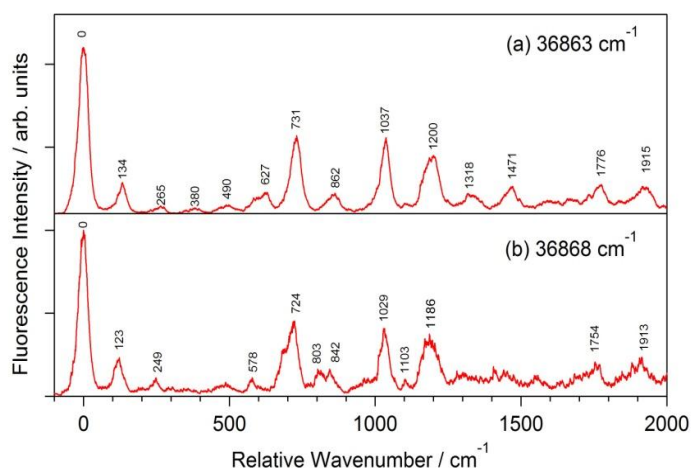


図2. 2HT の(a)36863, (b)36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起して測定した DF スペクトル.

れ異性体の 0-0 バンドであると考えられる。次に、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 (a) 36863, (b)36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドを励起した際の DF スペクトルを示す。励起波長に最も強度が大きいバンドが観測された。

$\omega$ B97XD 法を用いて量子化学計算を行なった。2HT では、1HT に比べて O-H $\cdots\pi$  水素結合の寄与は小さいと考えられる<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なった。 $\omega$ B97XD/aug-cc-pVTZ 法によって計算された異性体の分子構造を図 3 に示す。Conformer A-C は OH 基が axial 位に、D-F は OH 基が equatorial 位に配座し、それぞれ OH 基の配向が  $120^\circ$  ずつ異なった 6 種類の構造が示された。振動数計算の結果を元に、観測された振動バンドの帰属を行な

った。その結果、(a) 36863  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは conformer F 由来のバンド、(b) 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは conformer A 由来のバンドであることがわかった。今後、測定されたスペクトルのさらなる解析から、弱い水素結合に関して議論を進める予定である。

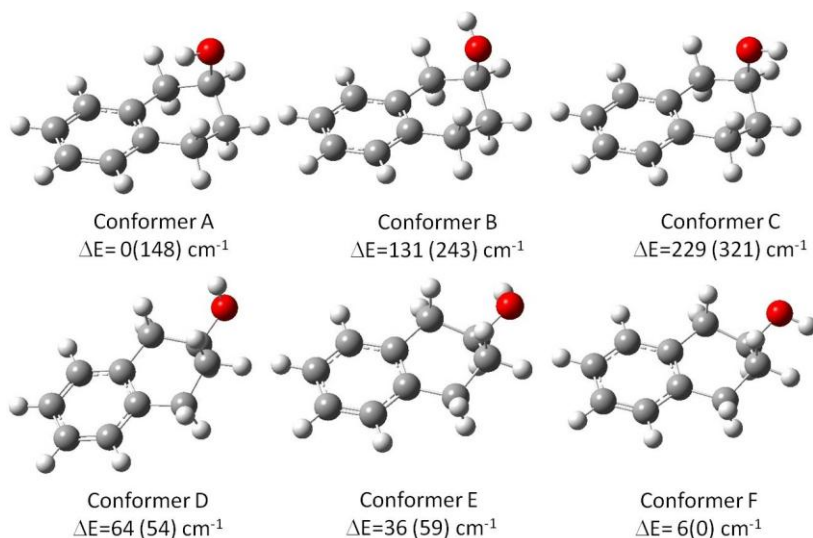


図3. 量子化学計算 ( $\omega$ B97XD/aug-cc-pVTZ) によって得られた 2HT の 6 種類の異性体.

<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.

図 1(a) に 2HT の LIF 励起スペクトルを示す。最も強度の大きいバンドは 36863  $\text{cm}^{-1}$  に観測され、その近傍にいくつかのバンドが観測された。REMPI スペクトル測定より、観測されたバンドは 2HT のモノマー由来のものであることが確認された。図 1 (b),(c),(d) に、36857, 36863, 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドをプローブして測定した HB スペクトルを示す。図 1(a) で観測されたバンドはこれらの 3 つの HB スペクトルで観測され、2HT においては、3 種類の異性体が存在することが明らかとなった。それぞれの HB スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された 36857, 36863, 36868  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは、それぞ