

2A01

ベンゼン重水素置換体の高分解能スペクトルとその構造 (京都大学*, 分子科学研究所**)

○国重沙知*, 川畑愛*, 鹿取俊治*, 馬場正昭*, 林雅人**, 大島康裕**

High-resolution laser spectroscopy and structures of deuterated benzenes (Kyoto Univ.*, Institute of Molecular Science**)

○Sachi Kunishige*, Megumi Kawabata*, Toshiharu Katori*, Masaaki Baba*,
Masato Hayashi**, Yasuhiro Ohshima**

【序】

ベンゼンは D_{6h} という高い対称性を有する平面芳香族炭化水素で分光研究も多岐に渡り行なわれており、様々な性質を示すベンゼン置換体の分光もなされてきた。特に重水素置換はハロゲン置換などと異なり電子状態をほとんど変えず、ベンゼンの高い対称性を僅かに崩すのみである。逆に考えると重水素置換体を調べることで逆に C_6H_6 、ひいては平面芳香族分子の性質を浮き彫りにできるかもしれない。それにも関わらず、重水素 1-5 置換体、特に励起状態の回転構造を測定した実験は少ない。

一方で重水素化による結合長の変化をとらえる研究もなされている。非調和性の影響により、理論的には振動が存在する準位では C-D 結合長は C-H 結合よりも短くなるはずである。実際に CH/CD ラジカルの分光では $R_0(C-D)$ は $R_0(C-H)$ よりも $3.8m\text{\AA}$ 短くなるという結果が得られている[1]-[3]。しかしながらベンゼンにおいては、 C_6H_6 ならびに C_6D_6 の S_0 ゼロ点準位における構造が、 $R(C-H)-R(C-D) < 1m\text{\AA}$ とすることで正確に再現できるという結果も得られている[4]。つまりベンゼンのような大きな分子における重水素化の影響は未だ解明されていないと言えるだろう。

本研究ではベンゼン重水素化物のうち、全ての 1-5 置換体の ν_6 準位について超音速ジェットによる高分解能スペクトルを測定することで、それら全ての回転定数を得ることができた。

【実験】

C_6H_6 と C_6D_6 の等量混合液をアルミナ存在下で高温高压に保ち置換反応を充分起こさせることによって、13 種の置換体の統計的分布量の混合液を得た。その超音速ジェットにナノ秒色素レーザー光を垂直に照射し、励起分子から発せられる蛍光を検出しながら光の波長を変化させることによって蛍光励起スペクトルを測定した。さらに単一モードレーザーのパルスアンプと質量選別 REMPI 法を用いて、各質量数分子の高分解能スペクトルを測定した。

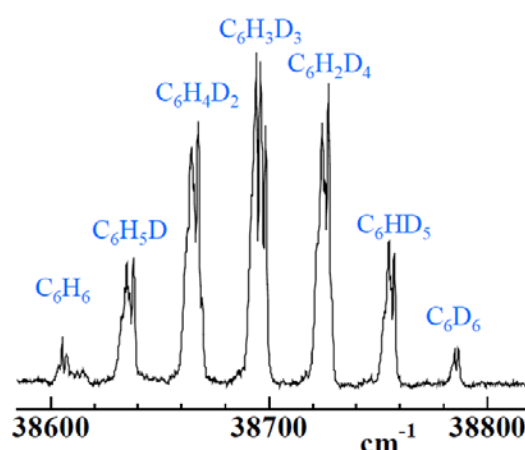


図 1. ベンゼン重水素化物の LIF スペクトル

【結果と考察】

図1に重水素置換体の ν_6 振動を示す。帰属は質量分解後のREMPIスペクトルにより決定された。258-260nm領域で見られる $S_1 \nu_6$ 準位の波数は同位体ごとに分解されていて重なっておらず、置換の数に応じた高分解能スペクトルの観測が可能であることを示唆している。これに従い、1-5置換体についてそれぞれの回転スペクトルを観測し、回転定数を決定した。

一例として実験で得られた $C_6H_3D_3$ のスペクトルの一部を図2上部に示す。このスペクトルは3種の異性体1,3,5- $C_6H_3D_3$ 、1,2,4- $C_6H_3D_3$ 、1,2,3- $C_6H_3D_3$ が混ざったものであり、このままでは分解が困難である。そこで1,3,5- $C_6H_3D_3$ 単体試料の測定を別に行い、先にこの異性体のみ回転定数と回転オリジンを決定した(図3)。その値を用いて回転解析を行ったところ、図2下部のように帰属でき、3種の異性体について回転定数を決定することができた。

今回得られた高分解能スペクトルにより、全てのベンゼン重水素化物に関する回転定数が出揃った。しかし今回のスペクトルは温度が低い故に本数が少なく、重水素化に伴う結合長の変化に言及するにはより詳細な情報が必要となる。今後はこの値を基とし、さらなるベンゼンの構造を追求していく予定である。

【References】

- [1] K.G.Lubic and T.Amano, J. Chem. Phys. **81**,1655 (1984)
- [2] P.F.Bernath, J.Chem.Phys. **86**, 4838(1987)
- [3] I.Morino,K.Matsumura and K.Kawaguchi, J. Mol. Spectrosc. **174**, 123 (1995)
- [4] M.Baba,Y.Kowaka,U.Nagashima,T.Ishimoto,H.Goto and N.Nakayama, J. Chem. Phys.**135**,054305(2011)

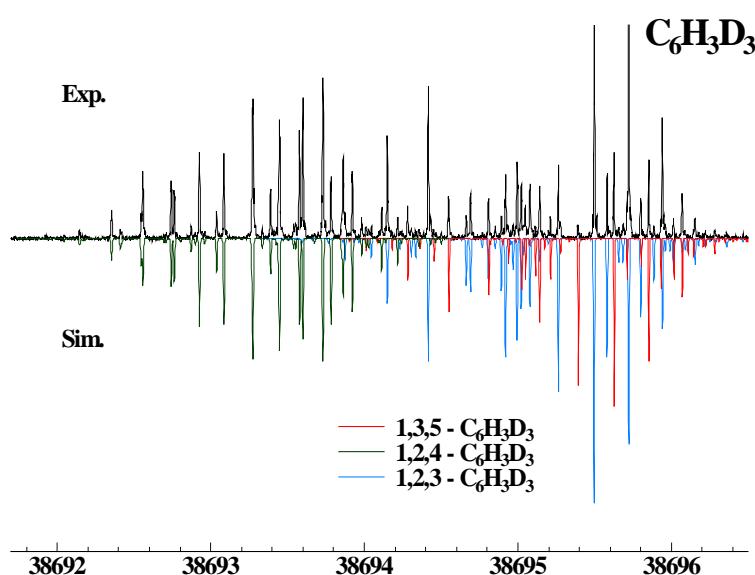


図2. $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル

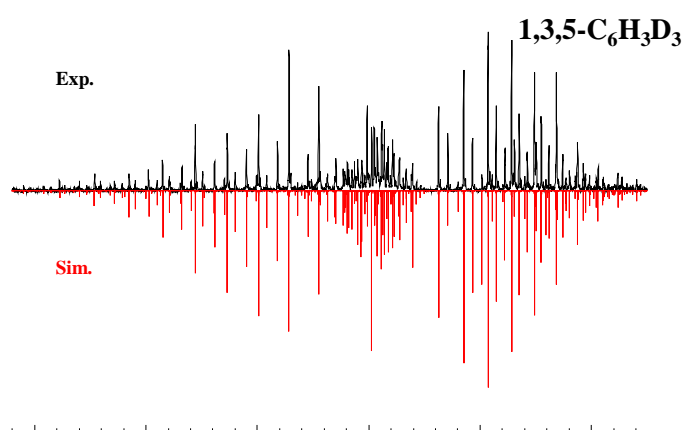


図3. 1,3,5- $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル

2A02

ベンゼンダイマーのエキシマー状態に対する中赤外分光—励起子共鳴が振動状態に及ぼす影響—

(東工大資源研) ○宮崎 充彦、藤井 正明

Mid-IR spectroscopy on the excimer state of benzene dimer —Effect of the exciton resonance on vibrational frequencies—

(Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology) ○Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii

【序】 芳香族二量体の電子励起状態はエキシマーと呼ばれる特異な励起状態を形成することが知られており、大きく長波長シフトしたブロードな発光により特徴づけられている。このエキシマー状態の電子状態に関しては多くの研究が行なわれており、等価な芳香環の間における π 電子の励起の交換によって生じると解釈されている。またその構造に関しては、 π 電子雲間の相互作用を最大化するために芳香環平面が重なった平行型構造であると考えられている。しかし短寿命の電子励起状態に対する構造論的研究は難しく、励起子の共鳴が分子構造や分子振動などエキシマー構成分子の性質にどのような影響を及ぼすかについての実験的な情報が十分に得られているとは言いがたい。

気相芳香族クラスターは溶媒の影響を排除した精密な測定が可能であることから、上記のような分子間相互作用の研究に理想的な系であると考えられる。特にベンゼンダイマーは、最も単純な芳香族から構成され、芳香族間の相互作用を研究するモデル系として長く研究されてきた。中性基底状態のベンゼンダイマーは図 1(a)に示した T 型構造を取ることがわかっている。励起状態については、蛍

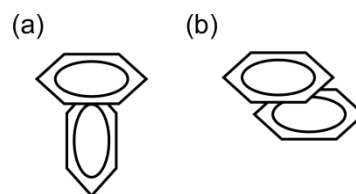


図 1 (a) T 型および、(b) 平行型ベンゼンダイマー

光励起スペクトルや分散蛍光スペクトルの解析からエキシマーを形成することが確かめられており、また励起する振電準位によりエキシマーの生成効率が変化することなどが報告されている[1]。一方、その構造は量子化学計算などから図 1(b)のような平行型構造を取ると予想されているが[2]、実験的に明確な根拠が得られているわけではない。そこで本研究では、超音速ジェット中に生成したベンゼンダイマーに 3–10 μm 領域の赤外分光を適用することで、エキシマー状態の構造と励起子共鳴が振動状態に及ぼす影響を調べることを目的とした。

【実験】 図 2 に励起スキームを示す。−30 °C に冷却したベンゼンをヘリウムガス (3 atm) に希釈し真空槽に噴出することで超音速自由噴流中にベンゼンダイマーを生成した。ベンゼンダイマーの 0_0^0 遷移、またはステム側のベンゼン環の 6_0^1 遷移により LE 状態に励起した後 ($\nu_{\text{exc}} = 262.6$ or 259.4 nm)、励起光から約 30 ns 後にイオン化し ($\nu_{\text{ion}} = 275$ nm)、四重極質量選別器を用いて質量選別、検出しておく。そこに、光励起後 15 ns を置いて波長可変赤外光を入射する。赤外光が振動遷移に共鳴するとイオン化効率の変化

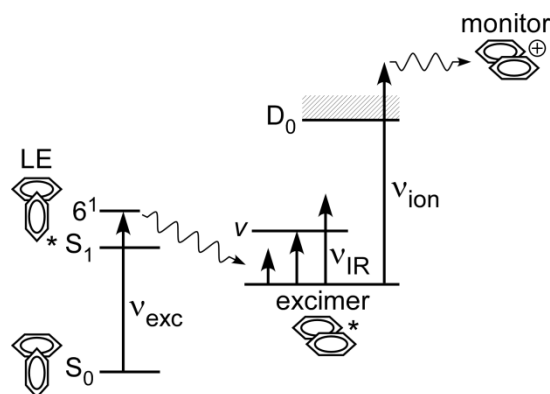


図 2 励起スキーム

(通常減少)が生じるため、ダイマーイオン量の変化を検出することで、エキシマー状態の振動

スペクトルを測定出来る。波長可変中赤外光は ZnGeP₂ 結晶中での 2 μm 光と波長可変 3 μm 光との間の差周波発生によって発生させた[3]。

【結果と考察】 図 3(c)にベンゼンダイマーの0⁰バンドを励起した際の骨格振動領域の赤外スペクトルを示す。また、図 3(a)、(b)には比較のためベンゼン単量体の電子基底状態、および電子励起状態の赤外スペクトルを示した。ベンゼンの赤外スペクトルは基底状態、励起状態ともすでによく研究されており、図 3(a)に示したように帰属されている。励起状態については基底状態と同色で同じ振動バンドを示してある。ベンゼン是对称性が高いため、この領域ではモード 18 (C-H 面内変角) と 19 (C=C 伸縮) 以外は赤外禁制であり、他の吸収バンドは C-H 面外変角振動の結合音に帰属される。エキシマー状態の赤外スペクトルを見ると、ブロードニングを起こしてはいるが吸収バンドの数は単量体よりも少なく、非常に単純化していることがわかる。ベンゼンではクラスター形成による対称性の低下に誘起された吸収バンドの増加がしばしば観測されるが、エキシマー状態の赤外スペクトルはそれらとは逆の挙動であり、エキシマー状態が高い対称性を維持していることを示唆している。これは二つの芳香環が完全に重なった D_{6h} 対称の平行型構造を支持するものであり、最近の量子化学計算からの予測[2]とも一致している。

帰属に関しては、989 cm⁻¹ および 1439 cm⁻¹ に観測される比較的シャープな吸収は、その吸収位置および強度から赤外許容であるモード 18 と 19 に帰属できると考えられる。特徴的なことは、エキシマー状態のバンド位置は単量体の基底状態と励起状態のバンド位置のほぼ中間に観測されていることである。一方、ブロードなバンドは対応する吸収を単量体に見出すことが一見難しいが、上記のように両電子状態における吸収位置の平均を考えると、図 3 で同色の線をつないだようによい対応関係を見出すことができる。すなわち、エキシマー形成に伴う励起子の共有により、振動ポテンシャルについても両電子状態の中間的な性質を帯びるようになるといえる。これは、通常の共鳴モデルによる取り扱いでは省略される、エキシマー構成ユニットの構造にどのような変化が生じるかを示した初めての例であり、その取扱いの基礎となると考えられる。

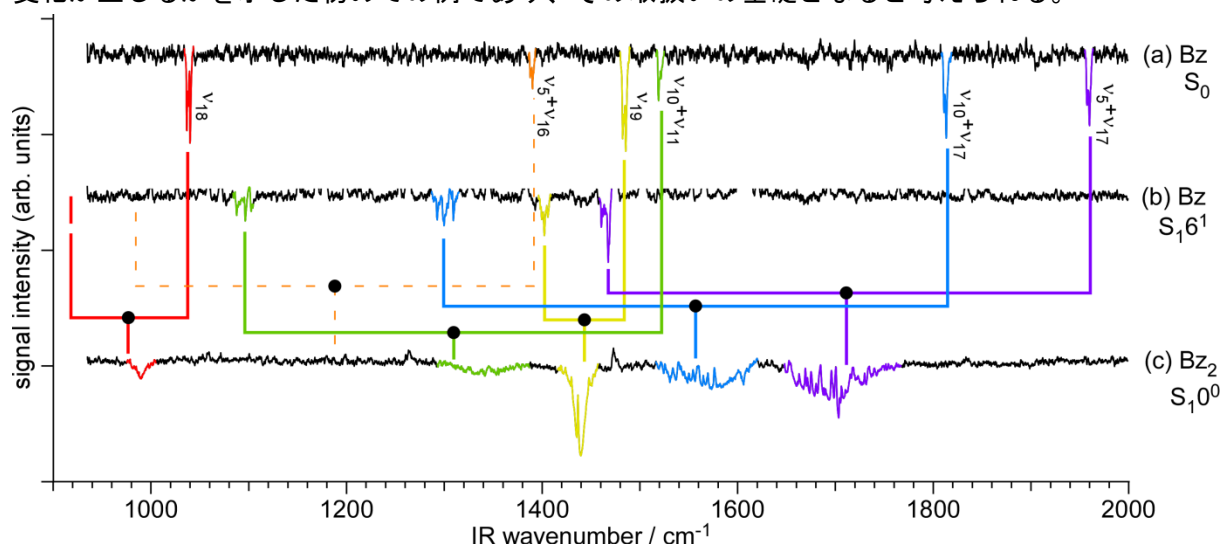


図 3 ベンゼンの(a)電子基底状態と、(b)電子励起状態 (6¹ バンド励起) の赤外スペクトル、および(c)ベンゼンダイマーのエキシマー状態 (0⁰ バンド励起) の赤外スペクトル。

[1] T. Hirata, *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1014 (1999).

[2] T. Rocha-Rinza, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **426**, 268 (2006).

[3] J. Saikawa, *et al.*, *Opt. Lett.* **33**, 1699 (2008).

2A03 フェノール-トリエチルシラン二水素結合クラスターの赤外分光
(北里大理・北里大一般教育^a) ○石川春樹・川崎貴之・猪股理紗・大極光太^a

Infrared spectroscopy of phenol-triethylsilane dihydrogen-bonded cluster
(Kitasato Univ.) ○Haruki Ishikawa, Takayuki Kawasaki, Risa Inomata, Kota Daigoku

【序】分子クラスターの赤外分光法の発達により、従来観測できなかった弱い分子間相互作用が観測できるようになった。その1つに本研究で対象とする二水素結合がある。二水素結合は、水素原子よりも電気陰性度の高い原子 X (O や N, F など) によって正に分極した水素原子と水素原子よりも電気陰性度の低い原子 Y (B, Al など) によって負に分極した水素原子間で $X-H(\delta^+) \cdots H(\delta^-)-Y$ の形で形成される水素結合である。これまでに超音速ジェット中に生成する気相分子クラスターにおいて Y としてホウ素原子を含む二水素結合の観測例が報告されていた[1]。二水素結合を形成する他の候補として、ケイ素が挙げられる。ケイ素の電気陰性度はホウ素と同程度で水素よりも小さく、二水素結合を形成する可能性があるが、第3周期の元素であるため、分極が小さくなり二水素結合能が下がると予想される。これまでにケイ素を含んだ二水素結合の報告例は Phenol(PhOH)-Diethylmethylsilane(DEMS)の1例のみである[2]。水素結合の形成は O-H 基の伸縮振動数の低下が良い指標となる。先の報告では Si-H 基との二水素結合によるフェノールの OH 伸縮振動数の低下は 20 cm^{-1} 程度と小さいことが見出され、それは二水素結合と分散力のバランスで決まっていると結論された。Si-H 基を含む二水素結合の理解を深めるためには、さらに観測例を増やす必要がある。そこで本研究では新たに PhOH-Triethylsilane(TES)系を対象として赤外分光を行い、量子化学計算を併用して二水素結合について考察した。

【実験】本研究では PhOH-TES 系について、超音速ジェット中の蛍光励起 (FE) および赤外 (IR) スペクトルを測定した。 -12°C に冷却した TES 蒸気を含む He ガスを PhOH と共にパルスノズルから真空中に噴出し、クラスターを生成させた。クラスターに YAG レーザー励起色素レーザーの出力の2倍波の紫外光を照射し FE スペクトルを測定した。IR スペクトルは、IR-UV 二重共鳴法により測定した。IR 光には光パラメトリック発振/増幅器(OPO/OPA)の出力を用いた。ノズルと2つのレーザー間のタイミングはデジタル遅延パルス発生器で制御した。量子化学計算は Gaussian09 を使い、密度汎関数法および MP2 法で構造最適化と振動数計算を行い、予想されるクラスターの構造と安定性を検討した。

【結果と考察】PhOH-TES 系の UV スペクトルの測定結果を Fig. 1 に示す。 36348 cm^{-1} に観測された強度の強いピークは PhOH 単量体の S_1-S_0 遷移の 0-0 バンドである。試料のフェノールに含まれている不純物の水との水素結合体もスペクトル中に現れている。A~D で示したバンドを PhOH-TES クラスターの各異性体のものと帰属した。また、PhOH-H₂O クラスターの 0-0 バンドの低波数側にも新たなクラスターのバンド E が現れている。詳細は講演で述べるが、これは PhOH-H₂O-TES の3成分クラスターのバンドと帰属された。これら A~D のバンドをプローブに用いてクラスターの IR スペクトルを測定した。その結果を Fig. 2 に示した。異性体 A~D の OH 伸縮振動数はすべて低波数シフトしていることから、これら

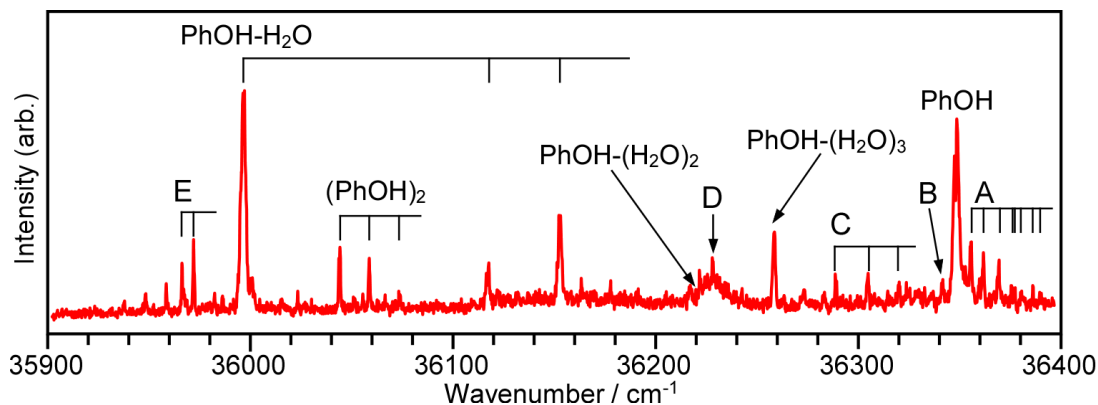


Figure 1. PhOH-TES 系の蛍光励起スペクトル

のクラスターは二水素結合を形成していることが確認できた。異性体 A~C の電子遷移の 0-0 バンド位置と OH 伸縮振動数のシフトは既報の PhOH-DEMS 系クラスター[2]と同程度であった。しかしながら、異性体 D のように大きく低波数シフトするクラスターは PhOH-TES で初めて見出された。Fig. 3 に M05-2X/6-31++G(d,p)レベルの DFT 計算で得られた PhOH-TES の構造を示した。A~C の異性体は左の図のように TES が PhOH のフェニル基に張り出す形をとり、二水素結合だけでなく、分散力による安定化の寄与が大きいと考えられる。一方で異性体 D は、安定化エネルギーは小さいものの、フェニル基と TES の間の分散力による相互作用が弱く、二水素結合の寄与が大きいと考えられる。DFT 計算においても Fig. 3 の右の図のようにフェニル基と TES の空間的重なりของ小さな局所安定構造があり、実測と同程度の OH 伸縮振動数のシフトを示す結果が得られている。現在、MP2 法など他の計算手法による構造と、AIM 理論による二水素結合の性質の検討を進めており、その詳細は本討論会 3P013 で報告する[3]。

講演では、異性体の帰属や水を含んだ 3 成分クラスターの結果なども併せて紹介する。

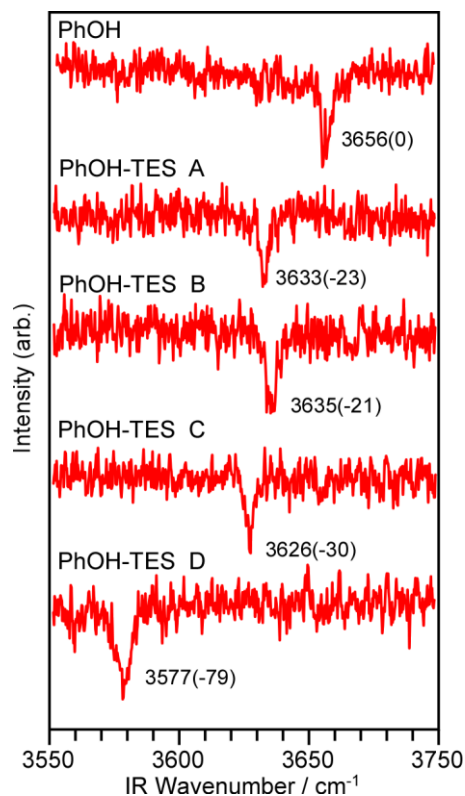


Figure 2. PhOH-TES の IR スペクトル
図中の数字は OH 伸縮振動数、括弧内は PhOH 単量体からのシフトを示す。

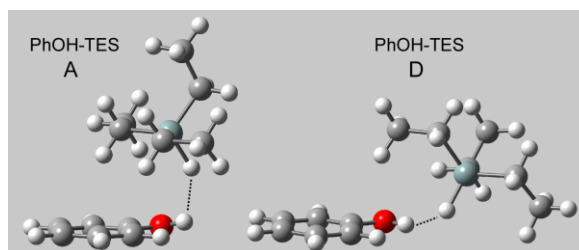


Figure 3. DFT 計算により得られた PhOH-TES クラスターの安定構造

- [1] G. Naresh Patwari, T. Ebata, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **113**, 9885 (2000) など。
 [2] H. Ishikawa, A. Saito, M. Sugiyama and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **123**, 224309 (2005).
 [3] 大極光太, 石川春樹, 第 7 回分子科学討論会 2013 3P013.

2A04

三次元受容体による π 水素結合構造の解明：ピロール二成分クラスターの赤外分光

(兵庫県立大院・物質) ○村上直、松本剛昭、本間健二

Study of the π hydrogen-bonded structure by 3-dimensional acceptor: IR spectroscopy of pyrrole binary cluster

(Univ. of Hyogo) ○Sunao Murakami, Matsumoto Yoshiteru, Honma Kenji

【序】芳香環に広く非局在化した π 電子雲が水素結合受容体として働く π 水素結合は、柔軟性に富んだ分子間相互作用である。その柔軟性という特徴から、 π 水素結合構造には、従来の π 水素結合型とは異なる新規構造の可能性が秘められている。そして、我々は最近、1つの水素結合供与体を2つの π 電子雲が取り囲む、いわゆる三次元受容体による π 水素結合を気相クラスターに見出した。NH基を持つ五員環芳香族分子のピロール(Py)と π 電子雲のみ持つN-メチルピロール(NMPy)の二成分クラスターのNH伸縮振動を観測し、密度汎関数理論(DFT)による解析を行った結果、 $\text{Py}_1\text{-NMPy}_2$ クラスターは、Fig.1に示すように、三次元受容体による π 水素結合を形成することがわかった。この構造は、中央に位置するPyのNH基を2つのNMPyで捕食しているような形状に見えることから、我々はFish-Bite構造と名付けた[1]。

本研究では、受容体をN-エチルピロール(NEPy)とした二成分クラスターを新たに適用して、三次元受容体による π 水素結合の理解を更に深めることを目的とした。ここでは、エチル基の導入による2つの効果、即ち、電子供与性による π 電子密度の増加とそれに応じた水素結合増強、そして、立体配置の相違による構造異性体の存在について議論する。

【実験】PyとNEPyの二成分クラスターは超音速ジェット法を用いて生成した。その二成分クラスターのNH伸縮振動を赤外キャビティリングダウン分光法より観測を行った。また、DFT計算(M06-2X/6-311++G(d,p))を行い、クラスターの最適化構造、NH伸縮振動数を実測値と比較することで構造決定を行った。その際、計算結果の補正にPy単量体と一致するscaling factor (0.9507)を用いた。

【結果と考察】Fig.2にPy-NEPy二成分クラスター及び比較のためのPy自己集合体の吸収スペクトルを示す。Fig.2(a)に示されたスペクトルは既に高波数側から、単量体、二量体、三量体、四量体と帰属されている[2]。Fig.2(b)に示したPy-NEPy二成分クラスターの赤外スペクトルには新た

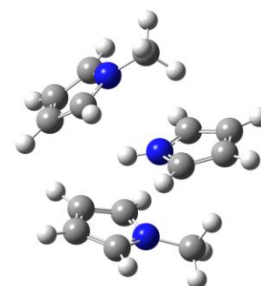


Fig.1 Fish-Bite 構造

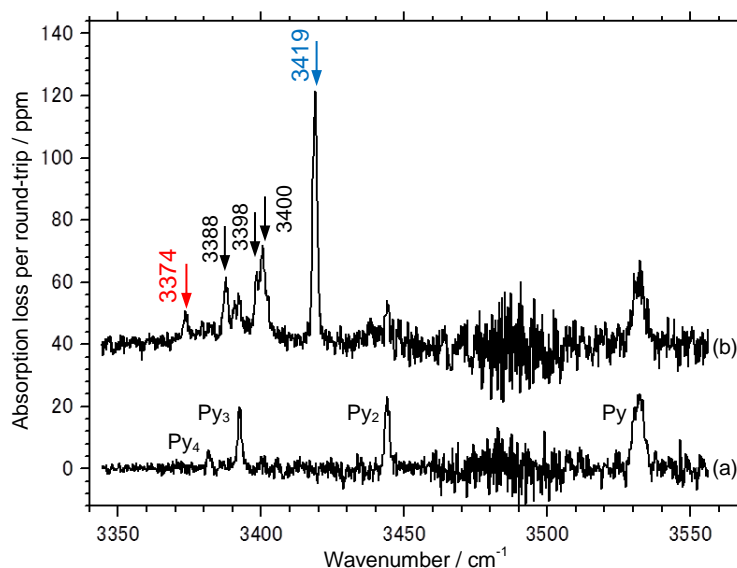


Fig.2 (a)Py 自己集合体、(b)Py-NEPy 二成分クラスターの赤外吸スペクトル

に5つのNH伸縮振動が観測された。これらのうち、ここでは、 3419cm^{-1} と 3374cm^{-1} のバンドに注目する。各々のNH振動のクラスターサイズを決定するために、Py及びNEPyの蒸気圧依存を測定した。結果、前者が $\text{Py}_1\text{-NEPy}_1$ クラスター、後者が $\text{Py}_1\text{-NEPy}_2$ クラスターであることがわかった。DFT計算による $\text{Py}_1\text{-NEPy}_1$ クラスターの最適化構造として、PyがNEPyのエチル基側に水素結合している垂直型(⊥型、Fig.3(a))と、これとは逆側に水素結合している平行型(//型、Fig.3.(b))の2つの異性体を得られた。これらの異性体の結合エネルギーを比較すると、⊥型の方が 7kJ/mol だけ安定であることがわかった。一方、これら2つの構造のNH振動数を実測のものと比較すると $20\sim 25\text{cm}^{-1}$ の大きな差が見られた。

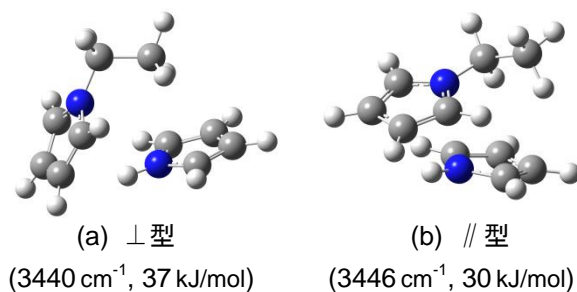


Fig.3 $\text{Py}_1\text{-NEPy}_1$ クラスターの最適化構造

これは、今回用いたDFT計算レベルをPy-NEPyの系に適用した場合、振動数を過大評価してしまうため、振動数の再現性だけで構造決定を行うのが難しいことを示している。以上より、ここでは、結合エネルギーに基づき、 $\text{Py}_1\text{-NEPy}_1$ クラスターは⊥型であると結論した。

Fig.4に、 $\text{Py}_1\text{-NEPy}_2$ クラスターの最適化構造を示す。Py-NMPyと同様にFish-Bite構造が最安定であり、更にエチル基の配向に応じた3つの異性体⊥-⊥、// - //、⊥ - //が得られた。

これらのNH振動数を実測のものと比較すると、⊥-⊥、⊥-//は高波数側、// - //は低波数側に計算された。先述のように、今回の計算では振動数を過大評価する傾向があるので、// - //は除外される。これは結合エネルギーが⊥-⊥と

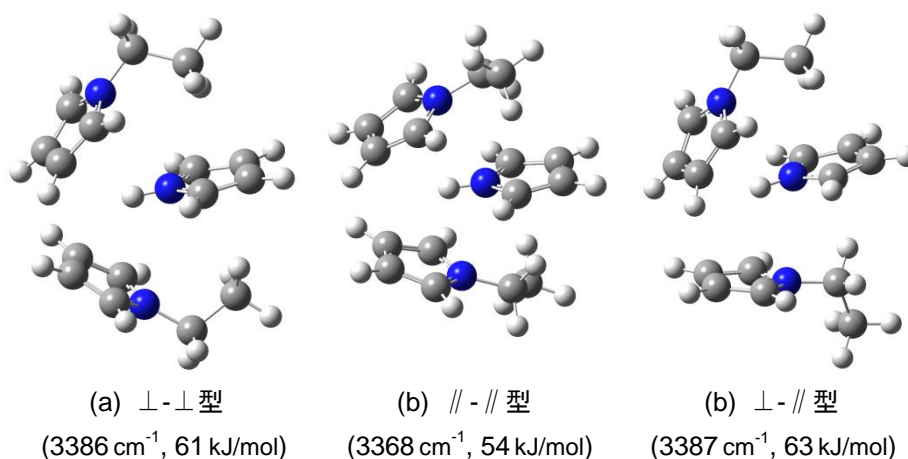


Fig.3 $\text{Py}_1\text{-NEPy}_2$ クラスターの最適化構造

⊥-//より 10kJ/mol 程小さいことから支持される。以上より、 $\text{Py}_1\text{-NEPy}_2$ クラスターの構造は⊥-⊥または⊥-//の⊥型を含むFish-Biteであると結論した。⊥-⊥と⊥-//のどちらの構造であるのか、現在、高精度の理論計算により検討中である。

講演では、ここで議論を行わなかったバンドを含む各クラスターの詳細な構造決定についても議論をする予定である。

[1]Y. Matsumoto, S. Murakami and K. Honma, J. Chem. Phys, 137, 074307 (2012)

[2]Y. Matsumoto and K. Honma, J. Chem. Phys, 127, 184310 (2007)

大サイズクラスターの赤外分光

(東北大 院理) 藤井 朱鳥

Infrared Spectroscopy of Large-Sized Clusters
(Graduate School of Science, Tohoku University) Asuka Fujii

気相分子クラスターの分光研究は、ボトムアップ的手法による凝集相の分子論的理解をその究極のゴールのひとつとして発展してきた。クラスターサイズ（構成分子数）の制限、選択により系を単純化し、凝集相では困難な分子間構造の決定や化学現象の本質解明に成功している。しかしこれまでサイズ選択的に扱えるクラスターは、そのサイズ範囲が実質一桁台に留まり、研究対象によっては凝集相との大きな乖離が物理的な本質の相違に及んでいることは否定できない。我々は近年、従来の分子クラスター研究の枠組みを超える大きなクラスターの赤外分光研究を目指し、方法論の開発と水素結合クラスターを中心とした測定を行ってきた[1-7]。本講演ではこれまでの成果をまとめて報告する。

中性分子クラスターの赤外分光研究では、そのサイズ選択が本質的に難しく、実験上の大きな課題となってきた。我々は赤外-紫外二重共鳴分光法のスキームと大サイズクラスターにおける電子遷移のブロードニングを利用することにより、この壁を乗り越えることを試みた。発色団としてフェノール1分子を含んだ水クラスターを対象とし、そのブロードな電子遷移を共鳴励起することにより大きなサイズのクラスター全てを同時に多光子イオン化した。質量分析手法の併用により、イオン化に伴う解離を考慮しても $0 \leq \Delta n \leq -6$ ほどのサイズ選択性を保ちながら、大きな水クラスター (H_2O)_n ($n=20-50$) のサイズ選別赤外分光に成功した[2,3]。OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを図1に示す。サイズ増大と共に、最も高波数側に現れるシャープな自由OHバンドの強度が減少し、同時にブロードな水素結合OHバンドの形状が変化して 3300-3400 cm^{-1} 付近にピークが現れることが見てとれる。自由OHバンド

はクラスター表面にのみ存在するので、そのバンド強度減少はクラスターの表面/内部比の減少を表し、即ちクラスターに小サイズでは存在し得なかった内部が形成されていることを意味している。水クラスターの内部では4配位した（水素供与体として2本、受容体として2本の計4本の水素結合を作る）サイトが存在するはずである。水素結合ネットワーク長が氷とは異なり有限の場合、4配位水素結合サイトのOHバンドがどのような振動数を示すのか、古くから盛んに議論がされてきたが、今回の観測でクラスターの内部生成と関連して現れる水素結合OHバンドが4配位水素結合サイトによるものと明確に帰属された[3]。

正味の電荷を含むクラスターは、質量分析の手法により、原理的には無制限にサイズ選別が可能である。我々はプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を対象とし、高圧ジェットバルブによる高効率大サイズクラスター生成と重連型四重極質量分析器による赤外解離分光を組み合わせ、 $n=20-200$ という過去に例を見ない広いサイズ領域でサイズ選択赤外分光を行った[4, 5]。図2にその結果を示す。非常に大きなサイズでは、余剰ブ

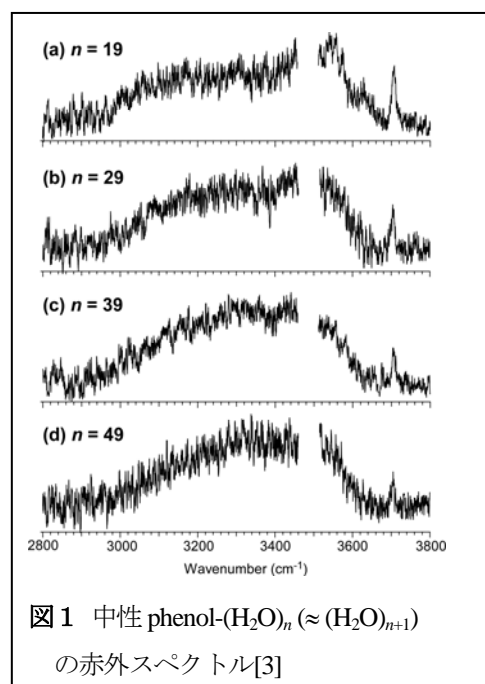


図1 中性 phenol-(H_2O)_n ($\approx (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$) の赤外スペクトル[3]

ロトンの水素結合構造への影響は十分に希釈され、クラスターの構造は中性のそれと等しくなることが期待される。事実、 $n \sim 50$ で中性クラスターとプロトン付加体の赤外スペクトルはほぼ一致することが確認されている。 $H^+(H_2O)_n$ の水素結合OH伸縮バンドは $n \sim 100$ 付近からサイズ増大と共にゆっくりとした低波数シフトを示し、氷結晶のスペクトルへ近づいていく傾向が見られる。これはクラスター内部の4配位サイトが結晶化し始めることによるものと解釈され、六員環からなる氷結晶構造の生成には少なくとも100個ほどの分子が必要となることを示唆している[5]。

同様の手法でメタノール及びアンモニアの大サイズクラスターについても研究を進めている。図3にプロトン付加メタノールクラスターの赤外スペクトルを示す。メタノールにおいてはサイズ増大に伴う水素結合OH伸縮振動数の収斂が早く、 $n=20$ でほぼ固体のスペクトルと同じ振動数に達し、以後の変化は非常に少ない。これは水が3次元の水素結合ネットワークを好み、強く相互作用する周辺分子数が多いのに対し、メタノールの水素結合ネットワークは枝分かれの少ない1次元構造を形成し、水素結合の協同効果を相互に及ぼす範囲が限定されることを反映している[6]。講演では他にアンモニアクラスターについても紹介を行う[7]。

水、メタノール、アンモニアはいずれも代表的な水素結合性分子であるが、ここに示したように、サイズ数十のクラスターの赤外スペクトルにはそれぞれの分子の配位数の違いによる相違がはっきりと現れ、多数の分子が形成する水素結合ネットワーク構造の多様性が露わになり始める。更にこのサイズ領域では、クラスターのスペクトルと凝集相のそれとの直接比較が実質的な意味を持ち始め、気相（単分子）と凝集相をクラスターにより連結することがまさに実現しつつある。

【参考文献】

- [1] A. Fujii, K. Mizuse, *Int. Rev. Phys. Chem.* **32**, 266 (2013). [2] K. Mizuse, T. Hamashima, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009).
 [3] T. Hamashima, K. Mizuse, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **115**, 620 (2011).
 [4] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science* **304**, 1134 (2004).
 [5] K. Mizuse, N. Mikami, A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010). [6] T. Kobayashi, R. Shishido, K. Mizuse, A. Fujii, J. -L. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9523 (2013). [7] 堅田真守、宍戸龍之介、藤井朱鳥 本討論会 1P015.

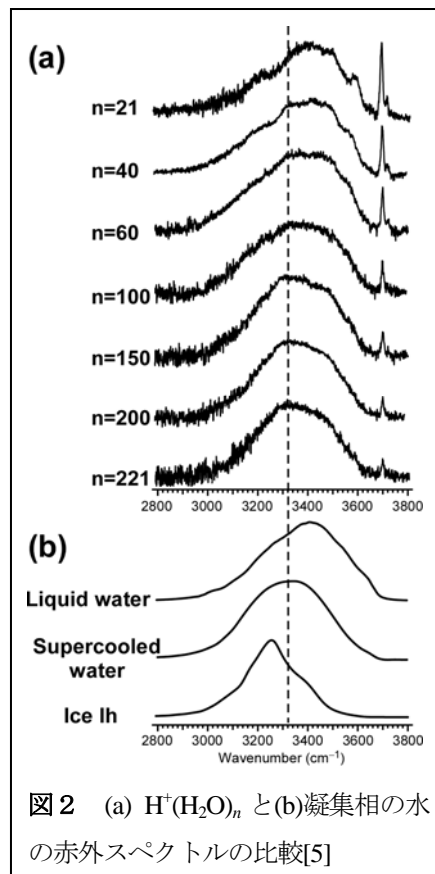


図2 (a) $H^+(H_2O)_n$ と (b) 凝集相の水の赤外スペクトルの比較[5]

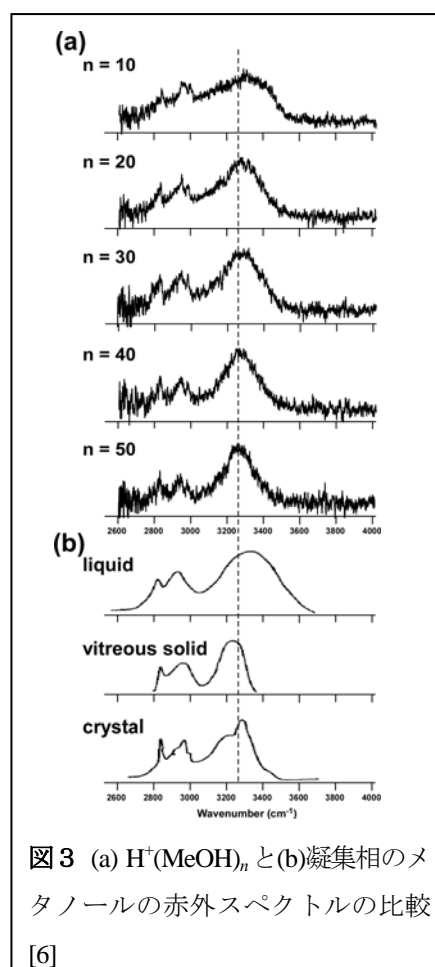


図3 (a) $H^+(MeOH)_n$ と (b) 凝集相のメタノールの赤外スペクトルの比較 [6]

ピロール-ジエチルケトン二成分クラスターの
N-H...O=C 水素結合における異性化効果

(兵庫県立大院物質) ○松本剛昭、石川達也、本間健二

Isomerization effect on the N-H...O=C hydrogen-bonded structures of
pyrrole-diethylketone binary clusters

(University of Hyogo) Yoshiteru MATSUMOTO, Tatsuya ISHIKAWA, and Kenji HONMA

【緒言】 N-H...O=C 水素結合は、タンパク質 2 次構造の形成を司る分子間相互作用である。この水素結合の特徴は、配向構造に多様性が生じることである。その理由は、受容体である C=O 基の非局在的電子分布にある。即ち、酸素原子から張り出した非共有電子対 (n 電子) だけでなく、二重結合の π 電子が n 電子と垂直方向に存在するため、N-H 基は C=O 基の様々な方向から水素結合できる。私達は最近、N-H...O=C 水素結合の多様な配向性を、無衝突の極低温下で生成される分子クラスターを用いることで見出した。ピロール-アセトン (Py-Ac) 二成分クラスターを対象とした赤外分光を行い、Py₁-Ac₂ と Py₂-Ac₁ クラスターが双方共に等しい結合エネルギーを有する環状構造であるにも関わらず、N-H...O=C 水素結合の配向角度が全く異なることを解明した[1]。

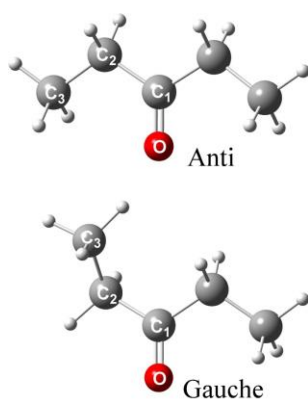


図 1. Dek の異性体

本研究ではこれを更に拡張して、N-H...O=C 水素結合の配向多様性と分子内の構造異性化とのカップリングの可能性を、ジエチルケトン (Dek) を受容体としたクラスターを通して考える。図 1 に示すように、Dek にはエチル基回転により O-C₁-C₂-C₃ の二面角が 0 度となる anti 型 (Dek(a)) と、~100 度の gauche 型 (Dek(g)) の 2 つの異性体が存在する。これらのエネルギー差は 5 kJ/mol 程度 (anti が安定) なので、クラスターの生成過程で anti-gauche 異性化が高効率に起こることが期待され、Py との水素結合もそれに応じて柔軟に配向変化するものと予想される。この構造変化を、赤外分光と密度汎関数理論 (DFT) により解明する。

【実験方法】 Py-Dek 二成分クラスターは超音速ジェット法により生成した。赤外スペクトルは、キャビティリングダウン分光法により測定した。2 枚の高反射率凹面鏡で形成された光学キャビティに赤外レーザーを導入し、逆端からの透過光減衰を exponential 関数フィッティングにより検出した。二成分クラスターの最適化構造、振動数、及び電子エネルギーは M05-2X/6-311+G(d,p)により計算した。

【結果と考察】 図 2 に Py-Dek 二成分クラスターの赤外スペクトルを示す。Py 単量体の NH 伸縮振動が 3531 cm⁻¹ に観測され、更にこれより低波数側には Py-Dek 二成分クラスターの NH 伸縮振動も観測された。バンド強度の Py 及び Dek 蒸気圧依存性の測定により、図 2 内に表記したようにクラスターサイズを決定した。ここでは、Py₁-Dek₁ クラスターの 3413 cm⁻¹、Py₁-Dek₂ クラスターの 3363 及び 3336 cm⁻¹ の、計 3 つのバンドに着目する。DFT 計算により Py₁-Dek₁ クラスターの構造最適化を行うと、anti 及び gauche 型の Dek と Py が N-H...O=C 水素結合を

形成した 2 種類の異性体が得られた。両構造の NH 伸縮振動数は $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ で 3408 cm^{-1} 、 $\text{Py}_1\text{-Dek(g)}_1$ で 3393 cm^{-1} と計算された。これらを実測の振動数 3413 cm^{-1} と比較すると、明らかに $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ のものが良く再現している。更に両構造の電子エネルギーを計算すると、 $\text{Py}_1\text{-Dek(a)}_1$ の方が 6 kJ/mol だけ安定であることも分かった。以上より、超音速ジェット中に存在する $\text{Py}_1\text{-Dek}_1$ クラスタは、 Dek(a) と $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合している構造であると結論した。

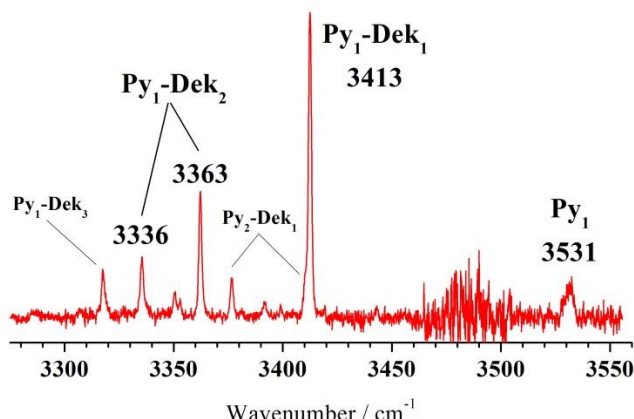


図 2. $\text{Py}_1\text{-Dek}$ 二成分クラスタの赤外スペクトル

$\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは NH 基を 1 つだけ持っている。それにも関わらず NH 伸縮振動が 3363 と 3336 cm^{-1} の 2 か所に観測されたことは、構造異性体の存在を示唆している。

DFT 計算を行うと、 Dek の *anti-gauche* 異性化に対応した 2 つの構造が確かに得られた。図 3(a) は、 Py と 2 つの *anti* 型 Dek による (1) $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 型の水素結合、(2) Py の芳香環と Dek によるスタッキング、(3) 2 つの Dek(a) 同士で双極子-双極子相互作用、の 3 つの相互作用で形成された環状構造である。一方、図 3(b) に示した構造は 3(a) と類似の環状構造ではあるが、 $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 水素結合を形成している Dek が *gauche* 型であることが異なる点である。これら $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ と $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g-a})$ の NH 伸縮振動は各々 3362 、 3337 cm^{-1} で計算された。これらは実測値である 3363 と 3336 cm^{-1} を良く再現していることから、 $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは図 3(a)、(b) に示す構造異性体を持つと結論した。

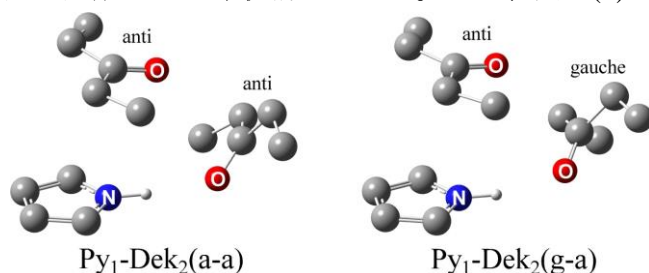


図 3. $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタの構造異性体 (単純化のため水素原子を除去)

DFT 計算により得られた 2 つの $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタは、エネルギー的に 7 kJ/mol もの差がある。より高エネルギーである $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g-a})$ の生成メカニズムは、ジェット冷却過程における「 $\text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a}) + \text{Dek(a)} + \text{M}$ 」の三体衝突で誘起される異性化として解釈ができる。超音速ジェットの初期過程で冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a})$ クラスタと Dek(a) 単量体が接近すると、高い内部エネルギーを持つ過渡的な $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ クラスタが生成される。過渡的クラスタの生成と同時に起こる三体衝突により、一部は極低温に冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a})$ クラスタとなる。他方、過渡的クラスタは 40 kJ/mol もの余剰エネルギー ($\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{a-a}) \rightarrow \text{Py}_1\text{-Dek}_1(\text{a}) + \text{Dek(a)}$) の解離エネルギーに相当) を持っているため、その一部は Dek が *anti* から *gauche* へと異性化させるための 7 kJ/mol として使われる。この異性化の直後に三体衝突が起きれば、冷却された $\text{Py}_1\text{-Dek}_2(\text{g,a})$ クラスタも生成され得ると考えられる。

講演では、 $\text{Py}_1\text{-Dek}_2$ クラスタにおける Dek の異性化と水素結合配向変化、そして NH 伸縮振動の大きなシフトとの相関について、軌道間相互作用に基づく議論を行う予定である。

【参考文献】 [1] Matsumoto et al. Chem. Phys. Lett., 578, 43 (2013).

Proton-transfer from CH Bonds of Ionized Tetrahydrofuran (THF) Clusters

(Tohoku Univ.) ○Min Xie, Yoshiyuki Matsuda, Tomoya Endo, Asuka Fujii

[Introduction] Proton-transfer, which is one of the most fundamental reactions, has been concerned intensively, because of its key role in a variety of biological and chemical processes. It has been well-known that proton-donor abilities of cationic OH and NH bonds are higher than those of neutrals. Upon the ionization of clusters of protic molecules such as methanol, ammonia, and carboxylic acids, the barrier-less proton-transfer reactions have been identified from OH and NH bonds.[1] These results demonstrate strong acidities of cationic OH and NH.

Neutral CH bonds are ordinarily regarded as aprotic because of their low acidities. However, likewise cationic OH and NH, high acidities of CH may be expected in the cationic state. Tetrahydrofuran (THF) is composed only of the alkyl group and the oxygen atom which can act as a proton acceptor. Therefore, THF is a simple system to examine the proton donating ability of CH and the possibility of proton-transfer from CH.

In this study, we have performed infrared (IR) spectroscopy of the THF monomer and dimer cations, which are generated through the vacuum-ultraviolet (VUV) photoionization. Theoretical calculations of geometry optimization, vibrational spectra, proton-transfer potential energy curves, and natural bond orbital (NBO) analysis also have been performed for them. The acidity of CH of cationic THF is discussed through comparison of these IR spectroscopic and theoretical results.

[Experiments and Calculations] The IR spectra of the THF monomer and dimer cations were observed by IR predissociation spectroscopy of VUV-pumped ions (IRPDS-VUV-PI).[1] In this spectroscopy, size-selective IR predissociation spectra of cations, which were generated with the VUV photoionization at 118 nm, are recorded by monitoring the size-selected ion signal intensity of the parent ion under investigation or the fragment ion by use of the time-of-flight mass spectrometer.

The isomerization reaction of the ionized THF dimer was simulated by the global reaction route mapping (GRRM) program [2] mounted on the Gaussian09 (G09) program. The structures, energies, and vibrational spectra were calculated with G09. The simulated IR spectra were calculated at the UPBE1PBE/6-31+G(d) level with the scaling factor of 0.94.

[Results and Discussion] Fig. 1 shows (a) the IR spectrum of the cationic THF monomer obtained by monitoring the dehydrogenated THF cation channel, and (b) the calculated IR spectrum of the THF cation. In the observed spectrum, the intense CH stretch band is seen at 2700 cm^{-1} , which is out of the normal CH stretch frequency range. This band is assigned to the symmetric stretch vibration of the CH bonds next to the oxygen atom. The extraordinarily low frequency of the band is due to the weakening of the CH bonds by the delocalization of the σ bonding electrons of CHs. This delocalization is caused by the hyperconjugation between the σ

orbital and the singly occupied molecular orbital (SOMO) of the O atom. The hyperconjugation increases the acidities of the CH bonds.

Fig. 2 presents (a) the observed IR spectrum of THF dimer cation and (b, c) the simulated spectra of the stable structures of the THF dimer cations. In the observed spectrum, the broad and intense feature appears from 2900 cm^{-1} to the lower frequency region. This broad feature is assigned to the H-bonded OH stretch. Among isomers of the THF dimer cation, two types of the most stable structures have H-bonded OH, as depicted in Fig. 2(b, c). One is the C \cdots HO type, in which the C and O atoms intermolecularly share the proton, and the other is the O \cdots HO type, in which the proton is located between the two O atoms. The spectral carrier of the observed spectrum is assigned to them because the broad and intense band is assigned to the H-bonded OH of these structures. Both of the structures are formed through the intermolecular proton-transfer from a CH bond of the ionized THF. This result demonstrates that the proton-transfer from CH occurs in the ionization of the THF dimer. Thus, both the results of the THF monomer and dimer cations indicate CH of THF cation is highly acidic.

We have also performed the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation for the proton-transfer potential curve and the GRRM reaction path search for the isomerization of the ionized THF dimer. We will discuss the acidity of THF cation and the isomerization of the dimer cation with these experimental and theoretical results.

[Reference]

- [1] Y. Matsuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 1279-1290.
 [2] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 277-282.

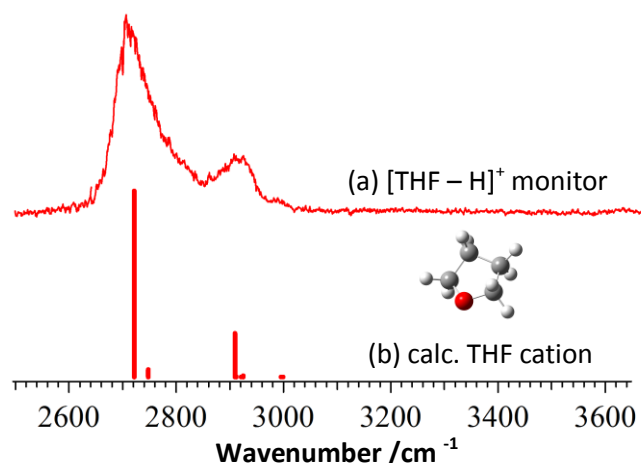


Figure 1. (a) Observed and (b) calculated IR spectra of cationic THF and its optimized structure.

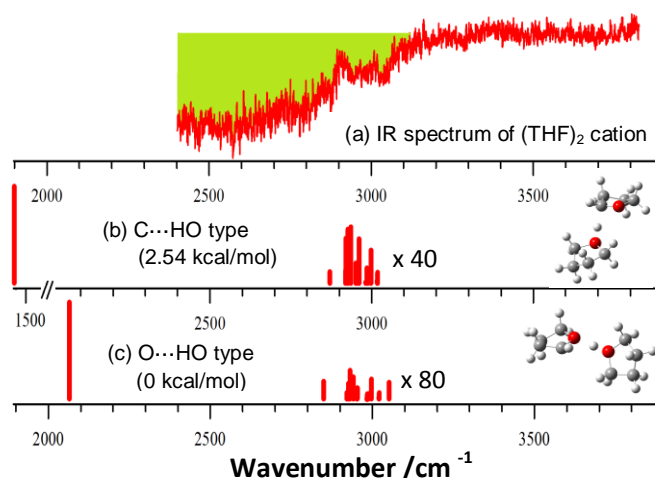


Figure 2. (a) Observed and (b, c) calculated IR spectra of the THF dimer cation and its two optimized structures.

プロトン付加 2 分子クラスターにおける

余剰プロトン振動のフェルミ共鳴に関する赤外分光研究

(東北大院・理¹, 原子輿分子科学研究所²)○宍戸 龍之介¹, KUO Jer-Lai², 藤井 朱鳥¹**Infrared spectroscopic study on Fermi resonance of the excess proton vibration in binary clusters**(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan²)○Ryunosuke Shishido¹, Jer-Lai Kuo², Asuka Fujii¹

【序】これまでのプロトン付加 2 成分クラスターに関する赤外分光研究において、余剰プロトンの振動数 (O-H⁺伸縮振動数) はプロトンを挟む 2 成分間のプロトン親和力の差 (ΔPA) の大きさによって変化し、余剰プロトンの位置とその非局在化の程度も ΔPA によって決まると報告されている⁽¹⁾。しかしながら、2 分子間における余剰プロトンの振動は実際には単純な 1 次元の運動ではないので、余剰プロトンの振動を精確に理解するためには X-H⁺伸縮振動だけではなく変角振動等とのカップリングを含めた多次元の振動解析が必要になる。また、これまでの研究は主に O-H⁺の振動に注目しており、プロトンを保持する原子が O から N に変わった時、N-H⁺伸縮振動が ΔPA に依ってどのように振動数が変化するかまだほとんど知られていない。

そこで今回、我々はプロトン付加トリメチルアミン(TMA)-X クラスター : $(CH_3)_3N-H^+-X$ (X = Ar, N₂, CO, C₂H₂, H₂O, CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COCH₃, C₂H₅OC₂H₅, NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₃N) を対象として赤外解離分光を行い、プロトン受容体 (X 側) のプロトン親和力変化に伴う余剰プロトン振動数 (N-H⁺伸縮振動数) の変化を観測した。また、 ΔPA を変化させるためにアミン側 (プロトン供与体) の分子を変えた、プロトン付加アミン・水クラスター : Amine-H⁺-H₂O (Amine = NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N) や、クラスターサイズを変化させたプロトン付加トリメチルアミン・水クラスター : $(CH_3)_3N-H^+-(H_2O)_n$ $n = 1-3$ の余剰プロトン振動数の変化を確認するためにこれらのクラスターの赤外解離分光を行った。さらに量子化学計算による結果との比較を行い、分子間構造と振動数解析を行った。

【実験】試料を含むアルゴンキャリアガス (~10 atm) の超音速ジェット噴流に対するパルス放電 (電圧 : ~500 V) でプロトン付加 2 成分クラスターを生成させた。クラスターのサイズ選択は重連型四重極質量分析器を用い、初段目の質量分析器で対象のクラスターのみを質量選択し、続く八重極イオンガイド中で赤外光 (2400–3800 cm⁻¹) を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に観測した $(CH_3)_3N-H^+-X$ の赤外スペクトルと B3LYP/6-31+G(d) レベルにおける最適化構造および調和振動子近似による赤外シミュレーションを示す。クラスター中の 2 成分間の ΔPA の変化によって、オレンジ色で色付けした余剰プロトンバンドの振動数 (N-H⁺伸縮振動数) が徐々に低波数シフトすることが分かる。また、3000 cm⁻¹ 付近の領域では N-H⁺伸縮振動のバンドが 2 本に分裂

している。この2本のバンドの帰属は調和振動子近似による量子化学計算では難しく、非調和性の寄与によるフェルミ共鳴に起因すると考えられる。これらのフェルミ共鳴はプロトン受容体のプロトン親和力が 165~200 kcal/mol の範囲 ($\Delta PA = 26\sim 62$ kcal/mol) でのみ観測されているが、この範囲、すなわち余剰プロトン振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) が 3000 cm^{-1} 付近の領域にある場合には必ずフェルミ共鳴が起きることが注目される。そこでこの領域において $N-H^+$ 伸縮振動とカップリングしている振動モードを明らかにするために TMA の重水素置換体を用いた赤外スペクトルをさらに測定した。 3000 cm^{-1} 付近でのカップリングパートナーの候補としては、CH 伸縮振動が一般的に考えられるが、 $N-H^+$ 変角振動の2倍音もその候補として挙げられる。TMA- H^+-H_2O と $TMA_{d9}-H^+-H_2O$ のスペクトルの比較により、 $N-H^+$ 伸縮振動は TMA の CH 伸縮振動とではなく、 $N-H^+$ 変角振動の2倍音とフェルミ共鳴を起こしていることが分かった。さらにこれらの振動モード間の結合の詳細な解析のために非調和3次元ポテンシャルと波動関数の計算を行い、 $N-H^+$ 伸縮振動が $N-H^+$ 変角振動の2倍音と相互作用してバンドの分裂を生じることを確認した。分子種を変えたプロトン付加アミン・水クラスターや、プロトン付加トリメチルアミン・水クラスターの水分子数を増やしてプロトン受容体のプロトン親和力を変化させた場合でもフェルミ共鳴の変化の様子が同様に観測された。これらの結果より、 NH^+-X 系における余剰プロトンの振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) に関するフェルミ共鳴は、 3000 cm^{-1} 付近で普遍的に生じる現象であり、余剰プロトンの振動に関する解析を行うには $X-H^+$ 伸縮振動に変角振動を加えた多次元の振動モード解析を行う必要があるということを結論した。講演では、分子種やクラスターサイズの変化によるプロトン振動 ($N-H^+$ 伸縮振動) 変化の詳細に加えて、アルゴン付加による赤外スペクトル変化についても議論を行う。

【参考文献】

(1) J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **316**, 249 (2007).

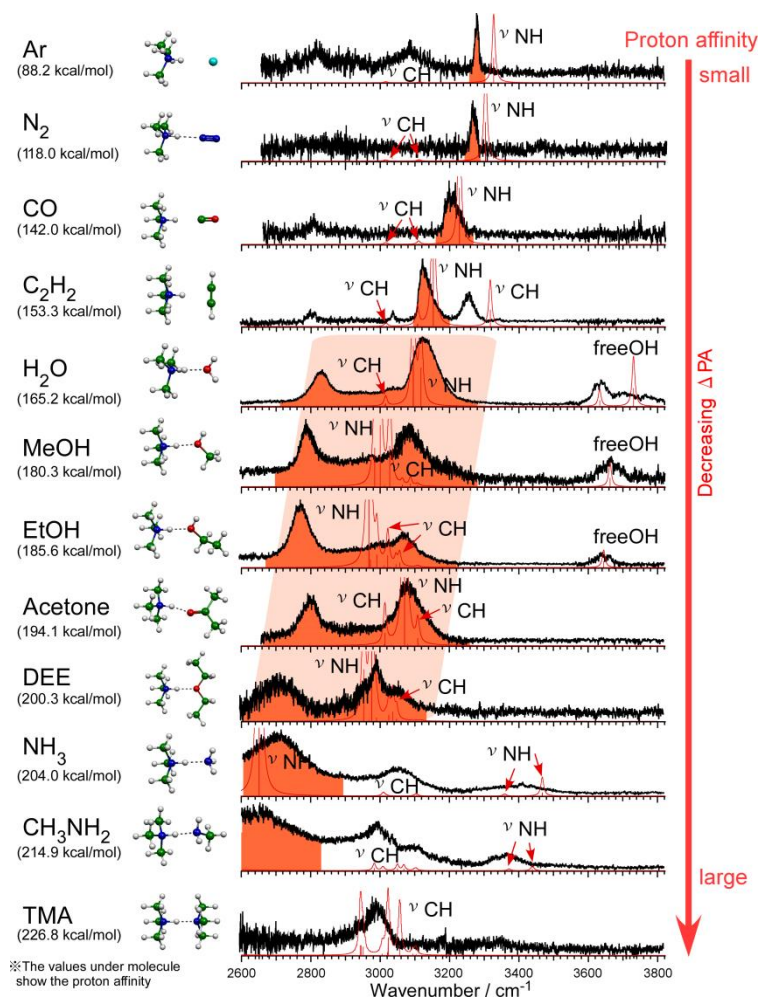


図1 $(CH_3)_3N-H^+-X$ クラスターの実測赤外スペクトルとその最適化構造および赤外シミュレーション。 $N-H^+$ 伸縮振動バンドをオレンジ色で色付けた。分子名の下に記載してある数字は各分子のプロトン親和力の値。