

## 2P012

### ベンジルメチルエーテルにおけるコンフォメーションの CH 伸縮振動への影響

(福岡大院・理) 山田 勇治, 佐々木 寛子, 是木 怜美, 加納 麻衣, 後藤 裕史, 岡嶋 静香, 仁部 芳則

#### Conformational influence on CH stretching vibrations of benzyl methyl ether

(Fukuoka Univ.) Y. Yamada, H. Sasaki, S. Koreki, M. Kano, Y. Goto, S. Okajima, Y. Nibu

**[序論]** エーテル基のコンフォメーションは、anti 体が支配的なアルキル鎖の場合と異なり、gauche 体を取り、その凝集状態も異なる。そのため融点や相転移などのマクロな物性に多大な影響を及ぼす。このコンフォメーションを決定する因子として、超共役などの分子内の軌道間相互作用が挙げられ、さらに分子内水素結合や CH... $\pi$ 相互作用なども影響を与える。本研究では、これらの分子内相互作用

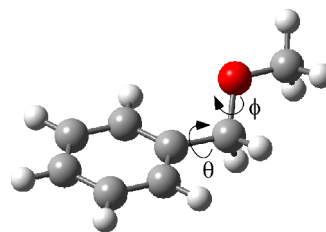


図1 BMEの2つの二面角

によるエーテル基のコンフォメーション安定性を議論するために、超音速ジェット中に生成するジェット冷却されたベンジルメチルエーテル(BME)単量体の電子スペクトルの観測を、レーザー誘起蛍光(LIF)法及びUV-UVホールバーニング法を用いて行ってきた。その結果、図1に示した2つの二面角( $\theta$ ,  $\phi$ )に関して異なる3つの異性体が見つかり、gauche 体だけではなく、trans 体構造も局所安定構造として存在することが分かった[1]。しかしながら、異性体の詳しい構造の帰属には至らなかった。

今回は、CH伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測からコンフォメーションの決定を狙い、BME単量体に蛍光検出赤外(FDIR)分光法を適用し、異性体選択した赤外スペクトルを測定した。さらに、これらの異性体に水やメタノール等のプロトン性溶媒が溶媒和することにより電子構造が変化し、コンフォメーション安定性に変化が生じることも予想される。そこで、溶媒和クラスターを生成し、その電子スペクトルとOH/CH伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測から、水素結合によるコンフォメーション安定性への影響を調べた。

**[実験]** ジェット冷却された BME 単量体及びその溶媒和クラスターは、水またはメタノール蒸気を含んだ He バッファー気体と共に BME 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンバー中に噴出させることで生成させた。それらに波長可変の紫外光を照射し、発する蛍光強度を光電子増倍管で検出することで LIF スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度をモニターしながら、50 ns 前に照射した赤外光の波長を掃引することで、FDIR スペクトルを測定した。BME 単量体とその溶媒和クラスターの構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 package を利用し、MP2 法や各種密度汎関数法(B3LYP, M05-2X, M06-2X,  $\omega$ B97-XD)で行った。

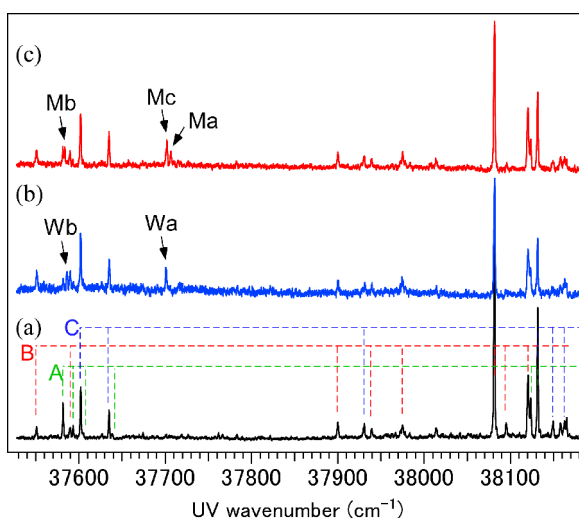


図2 (a)BME単量体, (b)BME + H<sub>2</sub>O, (c) BME + CH<sub>3</sub>OHのLIFスペクトル

**[結果と考察]** 図 2(a)は BME 単量体の LIF スペクトルであり、以前の結果から異性体(A~C)が複雑なプログレッションを示すことが知られている[1]。さらに水やメタノールを加えて測定した LIF スペクトル(図 2(b), (c))では、新たに 37701, 37586, 37707, 37584 及び 37702  $\text{cm}^{-1}$  にクラスター由来のバンドが現れ、それぞれ図中の Wa~Mc で表した。

単量体 A~C の電子遷移にプローブ波長を固定して得られた OH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルを図 3 に示す。OH 伸縮振動バンドの数及び低波数シフトの大きさから Wa と Wb は BME に水が 1 分子水和したクラスターであり、さらに Ma と Mb はメタノールとの 1:1、Mc は 1:2 クラスターであると帰属出来る。さらに CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの解析から異性体の構造決定を試みた。

図 4 に BME 単量体とクラスターの FDIR スペクトルの CH 伸縮振動領域を示す。ただし、メタノール溶媒和クラスター(Ma, Mb)については、メタノールのメチル基の CH バンドがこの領域に重なり、複雑さを増すため、ここではメチル基を全て CD に置換したメタノール- $\text{d}_3$  を用いている。2800-2900  $\text{cm}^{-1}$  の領域にメチレン基及びメチル基の CH 伸縮振動バンドが現れているが、Fermi 共鳴等の非調和相互作用によって複雑なスペクトルを示している。しかしながら、2934, 2948  $\text{cm}^{-1}$  の 2 本の強いバンドから明らかのように単量体 B のスペクトルは、他と異なり、また A と C はやや似たスペクトルの特徴を有する。量子化学計算( $\omega\text{B97-XD/6-311++G(d,p)}$ )から求められた 3 つの異性体のうち、COCC 二面角( $\phi$ )に関して gauche 体は 1 つ( $aG$ )、一方、trans 体にはベンゼン環平面に対して垂直に鎖が伸びる  $vT$  と  $\phi \approx 0^\circ$  である  $sT$  とが得られる。これらの構造からシミュレーションされた赤外スペクトルのうち、trans 体の 2 つは同じ傾向を示す。これらの実験及び計算結果の比較から、単量体 B は gauche 体構造をとる  $aG$  であり、A と C は trans 体であると予想される。コンフォメーションの違いによるスペクトルの変化の詳しい原因は、現在 NBO 計算等により解析中である。

クラスターの構造に関しては、図 4 から Wa と Ma、さらに Wb と Mb がほぼ同じスペクトルを示し、同じコンフォメーションを有することが示唆される。このことは、電子スペクトルにおいて、origin band の位置が近いことから予想される。さらに単量体との比較から、Wa と Ma は単量体 A の、また、Wb と Mb は単量体 B のスペクトルから僅かに高波数シフトしただけであり、スペクトルの特徴はほぼ変化していない。結果から、これらのクラスターはそれぞれの単量体におけるコンフォメーションと似た骨格を持つと考えられる。

**[参考文献]** 1) 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則 第 6 回分子科学討論会 2012(東京) 2P019.

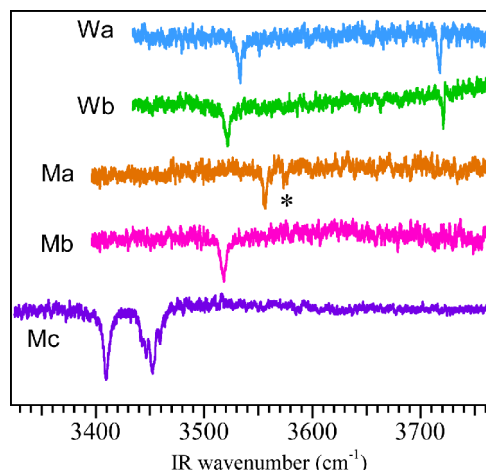


図 3 溶媒和 BME クラスターの FDIR スペクトル (\*は分子間振動との結合音)

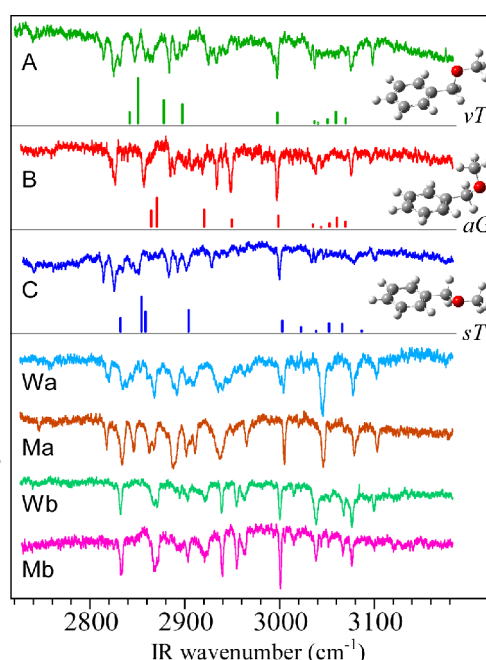


図 4 CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは量子化学計算( $\omega\text{B97-XD/6-311++G(d,p)}$ )の結果