

ベンジルメチルエーテルのコンフォメーションの研究

-重水素置換体を用いた赤外スペクトルの解析-

(福岡大・理) ○西菌 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則

Study on the conformation of benzylmethyl ether

-Deuteration effect on IR spectra-

(Fukuoka Univ.) K. Nishizono, Y. Yamada, Y. Nibu

[序論] エーテル基のコンフォメーションは、*trans* 体が支配的であるアルキル鎖の場合と異なり、*gauche* 体も比較的安定に存在し、凝集状態も異なる。そのため融点・相転移などのマクロな物性に大きな影響を及ぼす。このミクロスコピックなコンフォメーションを決める因子として、超共役などの分子内軌道間相互作用や分子内水素結合、CH \cdots π 相互作用などが挙げられる。本研究では、これらの分子内相互作用に

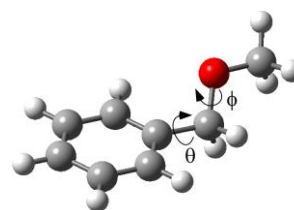


図1 BMEの2つの二面角

によるエーテル基のコンフォメーションの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)単量体について、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電子スペクトルを測定した。その結果、図1に示した2つの二面角(θ , ϕ)に関して異なる3つの異性体が見つかり、二面角 ϕ に関して*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、これまでは異性体の詳しい構造の帰属を行うことができなかった。その原因として、以前の研究では3つの異性体のCH伸縮振動領域における赤外スペクトルの解析から構造決定を試みた

が、スペクトルにはフェルミ共鳴などに起因する複雑な振動構造が観測され、詳細な解析が困難であった。そこで今回は、末端のメチル基を重水素置換することで振動スペクトルの簡略化をはかった。BME重水素置換体(BME-d₃)に蛍光検出赤外分光(FDIR)法を適用しCH伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、無置換体(BME-d₀)との比較から振動バンドの帰属を行った。この帰属を基にコンフォメーションの決定を狙い、単量体の異性体構造の解析を行った。

[実験] 背圧が約3 atmのHe気体を用いて試料のBMEを真空中に超音速ジェットとして噴出した。それらに波長可変の紫外光を照射し、電子遷移による蛍光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観測しながら、紫外光の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

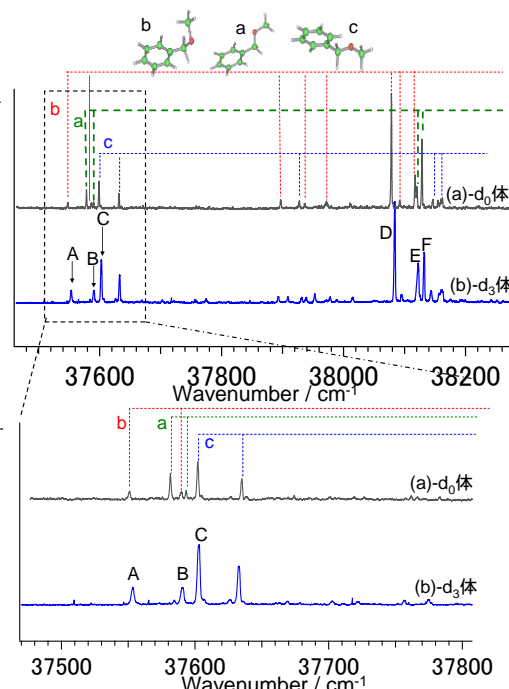


図2 BME(a)-d₀及び(b)-d₃のLIFスペクトル。下図はorigin band付近を拡大したスペクトル

体の構造最適化と振動数計算は、Gaussian 09 プログラムを使用し、MP2 法や各種密度汎関数法 (B3LYP, M05-2X, M06-2X, ω B97x-D) で行い、測定結果と比較した。

[結果と考察] 図 2 に BME-d₀ 及び d₃ 単量体の LIF スペクトルを示す。下図には、その origin band の領域を拡大したものを示している。以前の結果から、d₀ 体のスペクトルについては a~c で示した 3 種類のコンフォーマーに分類される振電バンドが帰属されている。また、それらのコンフォーマーの構造については、现阶段では図中の挿入図に示すように ϕ に対して trans 体である a、c と gauche 体である b に帰属されているが、a または c についての厳密な帰属には至っていない。d₀ 体のスペクトルとの対応から d₃ 体の振電バンドの帰属を試みる。末端のメチル基の重水素置換効果は電子遷移にはあまり影響しないと予想されるので、図中の A、B、D、E は b の gauche 体であり、C と F は c の trans 体に由来する振電バンドと推定される。

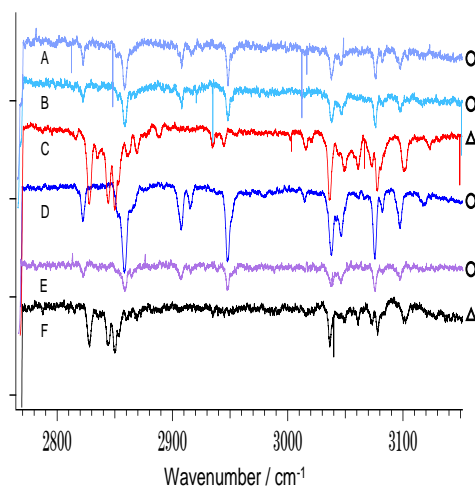


図 3 LIF スペクトル中の A-F のバンドをプローブして得られた FDIR スペクトル

図 3 に LIF スペクトル中の A から F までの電子遷移にプローブ波長を固定して得られた CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルを載せている。これらと比較して、A、B、D、E のスペクトルが一致し、同様に C と F のスペクトルが同じであることが分かった。この結果から、上述した LIF スペクトルによる異性体の構造推定と同じ結果が得られた。

図 4 には比較のために、以前に測定した BME-d₀ 単量体の IR スペクトルと今回測定したバンド C と D に対する IR スペクトルを示す。実測のスペクトルの下に ω B97x-D/6-311++G(d,p) によって計算したコンフォーマー a~c の振動バンドをスティックスペクトルで表している。BME を重水素置換することで、d₀ 体の振動バンドの一部が消えることが、測定結果とスティックスペクトルによって分かった。これにより、消えたバンドにあたる部分はメチル基に由来する基準振動と考えられ、一方重水素置換をしても同じ箇所にバンドが現れるものは、フェニル基及びメチレン基によるものであると結論される。帰属の詳細に関しては当日発表する。

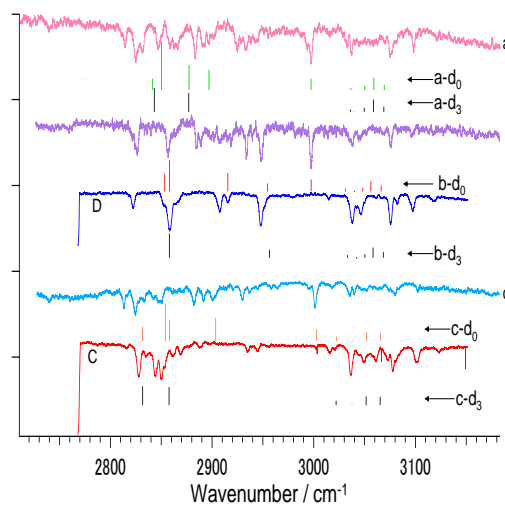


図 4 CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは量子化学計算 (ω B97x-D/6-311++G(d,P)) の結果