

1P023

大サイズベンゼン-(アセチレン)<sub>n</sub>・フェノール-(アセチレン)<sub>n</sub>  
クラスターの赤外分光

～活性化した CH/π相互作用における協同効果の観測～

(東北大 院理) 千葉 崇、堅田真守、島森拓土、藤井朱鳥

Infrared Spectroscopy of Large-Sized Benzene-(Acetylene)<sub>n</sub> and Phenol-(Acetylene)<sub>n</sub>  
Clusters; Observation of Cooperative Effects in the Activated CH/π Interaction  
(Graduate School of Science, Tohoku University)

Takashi Chiba, Marusu Katada, Takuto Shimamori, Asuka Fujii

【序】CH/π相互作用は CH 結合とπ電子の間に働く引力相互作用である。有機化合物や生体巨大分子には数多くの CH 結合と芳香環が含まれるため、多くの作用点が生じる。そのため、CH/π相互作用は弱い相互作用であるが、集合的に働くことでその役割が重要になると示唆されている。[1]典型的なアルキル基による CH/π相互作用は分散力を引力の主因とするので、CH/π相互作用同士の協同効果はさほど顕著ではないと予想される。[2]しかし、アセチレンなど比較的分極が大きい C(sp)H 結合による CH/π相互作用（いわゆる「活性化された」CH/π相互作用）では、一般に協同効果の主因となる誘起相互作用の寄与が増すため、CH/π相互作用においても明瞭な協同効果が現れるものと期待される。水素結合に類似性が強まる、活性化された CH/π相互作用では、その協同効果の結果として CH 伸縮振動の低波数シフトの増大が考えられ、その検証に最適のベンチマークとしてアセチレンクラスターにおける CH 伸縮振動数の挙動が挙げられる。これまで、アセチレンの CH 伸縮振動は結晶形成により単量体から約 100 cm<sup>-1</sup>の低波数シフトを示すことが知られているが、単量体から結晶に至る過程において、これまでごく小さいサイズ（2～3 量体）のクラスターとナノ結晶（10<sup>4-6</sup> 個）の両極でしか報告例が無い。[3-6]そこで本研究では、ベンゼンおよびフェノール分子を発色団として用いたサイズ選別赤外-紫外二重共鳴分光法をアセチレンクラスター、(アセチレン)<sub>n</sub>、n = 3-30、に適用し、アセチレン CH 伸縮振動のクラスターサイズ依存性を観測した。

【実験】ベンゼンまたはフェノール蒸気を含むアセチレン/ヘリウム混合ガスの超音速ジェット噴出により、目的とするクラスターを生成させた。クラスター中の発色団分子のブロードな S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 6<sup>1</sup><sub>0</sub>（ベンゼン）または S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 0<sup>0</sup><sub>0</sub>（フェノール）遷移を用いて大サイズクラスターを同時に共鳴イオン化し、TOF 型質量分析器で生成イオンをサイズ選択して観測した。イオン化光に先立ち赤外光を入射し、中性クラスターの赤外吸収を解離による生成イオンの減少として検出した。またイオン化に伴う解離による観測クラスターサイズの不確定さは、余剰エネルギーから Δn < 3-5 程度と見積もられた。

【結果と考察】右図に観測したフェノール-(アセチレン)<sub>n</sub> の赤外スペクトルを示す。スペクトル中に現れているバンドはアセチレンの CH 伸縮振動である。フェノール-(アセチレン)<sub>n</sub> クラスタはこれまでに n = 1 - 3 のサイズで赤外分光による構造決定が行われており、活性化した CH/π相互作用で結合したアセチレンクラスターにフェノールが CC 三重結合へのπ水素結合で結びついていることが明らかになっている。[5,7] 今回の観測サイズ領域においても、アセチレンクラスターにフェノールが付着した構造を取っていると予想される。

観測された CH 伸縮振動数は単量体のそれ (3289, 3374 cm<sup>-1</sup>) から低波数シフトして現れ、アセチレンの CH とπ電子 (一部はフェノールのπ電子) が相互作用していることを示している。n=4 ではバンド形状がほぼ対称であったが、n=7 以降、明瞭な低波数側への伸張が見られ、形状が非対称になっている。これは CH/π相互作用の強さが小サイズ時とあまり変わらない部分と、サイズ増大につれて増強されて行く部分がクラスターにあるためと考えられる。すなわち、前者がクラスター表面、後者がクラスター内部に相当し、クラスター内部の CH/π相互作用が協同効果により増強され始めている過程が観測されたものと解釈される。しかし、バンドの低波数端 (~3235 cm<sup>-1</sup>) は結晶の振動数 (~3230 cm<sup>-1</sup>) とはまだ離れており、CH/π相互作用が相互に影響を及ぼす最大サイズ範囲はこの観測サイズを超えていることが示唆される。

本講演においては、ベンゼン-(アセチレン)<sub>n</sub> クラスタの結果についても紹介する。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/π interaction*. Wiley-VCH, 1998. [2] S. Tsuzuki, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2584 (2008). [3] A. Fujii, S. Morita, M. Miyazaki, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2652 (2004). [4] M. Busker, T. Häber, M. Nispel, K. Kleineremanns, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 10094, (2008). [5] M. Böning, B. Stuhlmann, G. Engler, K. Kleineremanns, *J. Phys. Chem. A* **117**, 3214 (2013). [6] T. C. Preston, G. Firanesco, R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 7924 (2010). [7] A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **106**, 8554 (2002).

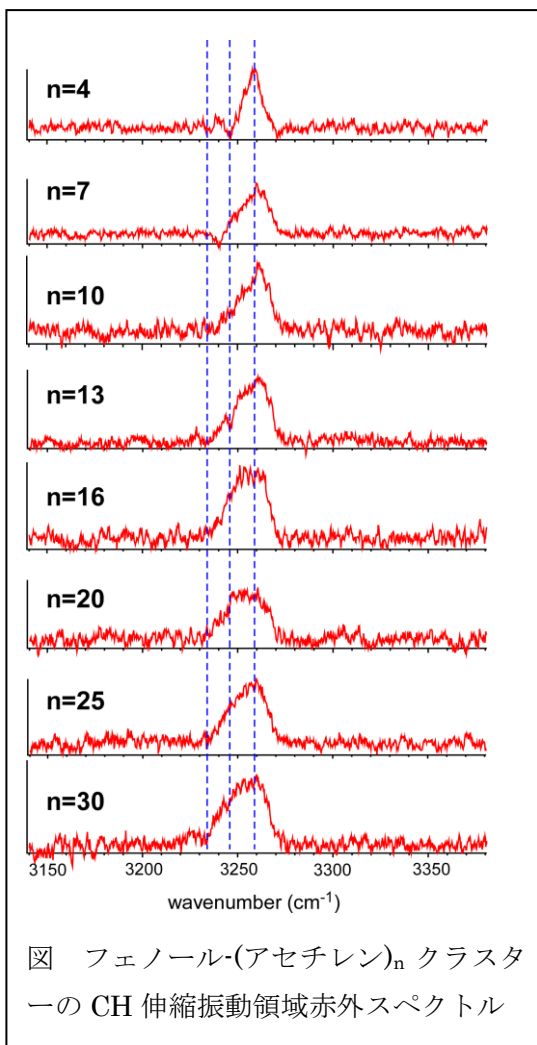


図 フェノール-(アセチレン)<sub>n</sub> クラスタの CH 伸縮振動領域赤外スペクトル