

## 重水素置換したベンジルメチルエーテルの単量体 及び溶媒和クラスターの配座構造の研究

(福岡大院・理) ○西菌 晃平, 山田 勇治, 仁部 芳則

### Study on the conformational of monomer and solvated cluster of deuterated benzylmethyl ether

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

**【序論】** 有機化合物における単結合のエーテル基のコンフォメーションは、*trans* 体が支配的なアルキル鎖の場合と異なり、*gauche* 体も比較的安定に存在している。この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、 $\text{CH}\cdots\pi$  相互作用などが挙げられる。これらの分子内相互作用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、ベン

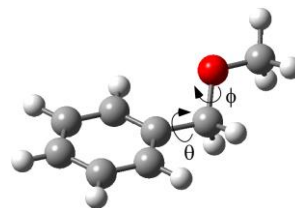


Fig.1 : BME の2つの二面角

ジルメチルエーテル(BME)を対象とした。BME には Fig.1 に示した2つの二面角( $\theta$ ,  $\phi$ )に関して異なる配座異性体が存在することが予想される。

過去の研究において、Ar マトリックス中における BME 単量体の赤外スペクトルが測定され、異性体は2種類存在すると報告された。しかし、Ar マトリックス中における赤外吸収の実験であり異性体分離が十分に出来ていなかった。そこで本研究では超音速ジェット法を用い、ジェット冷却された BME 単量体の異性体を分離した電子及び振動スペクトルを測定し、異性体の構造決定を行った。さらに、これらの異性体に水やメタノールなどが溶媒和したことによる電子構造の変化とそれに伴うコンフォメーション安定性への影響を調べるため、溶媒和クラスターの電子・振動スペクトルの観測を行った。また、末端のメチル基を重水素置換し(BME- $\text{d}_3$ )、振動スペクトルの簡略化をはかり、無置換体(BME- $\text{d}_0$ )と比較して解析を行った。

**【実験】** ジェット冷却された BME- $\text{d}_0$  及び BME- $\text{d}_3$  単量体、そして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 気体と共に BME 蒸気を約 3 atm の背圧をかけて真空チャンパ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、電子遷移による蛍光を検出することでレーザー誘起蛍光(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、紫外光より前に赤外光または紫外光を照射し、波長掃引し蛍光検出赤外分光(FDIR)スペクトル及び 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、様々な計算レベルで行い、実験結果と比較して構造を決定した。

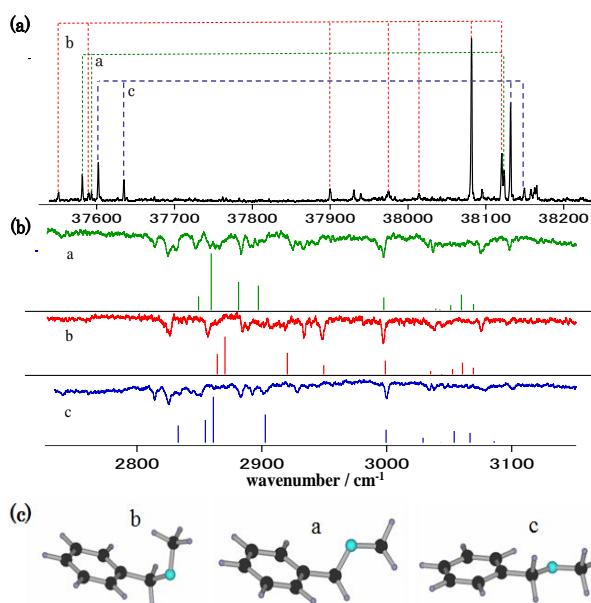


Fig.2 : BME- $\text{d}_0$  の LIF スペクトル(a)及び CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル(b)。図中のスティックスペクトルは(c)に示した各異性体の計算された振動スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))

**[結果と考察]** Fig.2 (a)に BME-d<sub>0</sub> 単量体の LIF スペクトルを示す。スペクトルには、37600 cm<sup>-1</sup> 付近に複数のバンドが現れており、また UV-UV HB スペクトルとの比較から jet 中における BME 単量体には 3 つの異性体が存在すると結論される。Fig.2 (b)は BME-d<sub>0</sub> の 3 つの異性体の CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル及び量子化学計算によって得られた振動スペクトルを示す。計算によると構造 a と c の異性体は 2900 cm<sup>-1</sup> ~3000 cm<sup>-1</sup> に振動のピークが観測されないが、b はその領域に吸収があることを示す。従って、バンド b の FDIR スペクトルは構造 b に対応していると帰属される。(a)と(c)に関しては決定的な違いは見られなかったが、振動数計算との比較から図のように帰属した。ここで、この複雑なスペクトルを解析するために BME-d<sub>3</sub> の電子・振動スペクトルを測定した。

Fig.3 (a)は BME-d<sub>0</sub> 及び d<sub>3</sub> 単量体の LIF スペクトルを示し、Fig.3 (b)は BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトル及び量子化学計算によって得られた振動スペクトルを示す。Fig.3 (a)より、重水素置換による LIF スペクトルの変化は非常に小さく、重水素置換は電子遷移にほとんど影響しないと結論され、BME-d<sub>0</sub> と同様に 3 つの異性体が存在することが分かった。Fig.3 (b)において、末端メチル基を重水素置換することで、BME-d<sub>0</sub> の振動バンドの一部が消失していることが確認でき、振動スペクトルを簡略化することができた。これらの結果は BME-d<sub>0</sub> における Fig.2 (c) の構造帰属を裏付けている。

Fig.4 は BME-d<sub>0</sub> 単量体に水やメタノール-d<sub>3</sub> を加えて得られた LIF スペクトルである。ここで、メチル基の CH バンドの重複を避けるため、メチル基を全て重水素置換したものを用いた。Fig.4 においてクラスター由来の新たなバンドを図中の Wa ~ Mb で表した。37702 cm<sup>-1</sup> のバンドは OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルからメタノールとの 1:2 クラスターであることが分かった。

Fig.4 中の Wa~Mb で示したバンド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 Fig.5 に示す。これらの比較により、Wa と Ma 及び Wb と Mb はスペクトルの形状が非常に似ており、またそれぞれ単量体 a と b 由来の骨格を持つクラスターであることが分かった。一方、単量体 c 由来のクラスターは観測されず、計算結果もこれを支持した。

帰属の詳細については異なる計算レベルの結果を併せ、当日発表する。

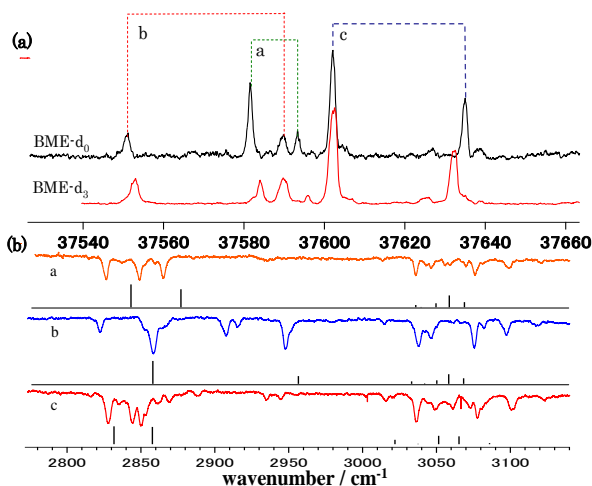


Fig.3 : BME-d<sub>0</sub> と BME-d<sub>3</sub> 単量体の LIF スペクトル (a)及び CH 伸縮振動領域における FDIR スペクトル (b)。図中のスティックスpekトルは fig.2 (c) で示した構造と同じ重水素置換体の振動スペクトル (B3LYP/6-311++G(d,p))

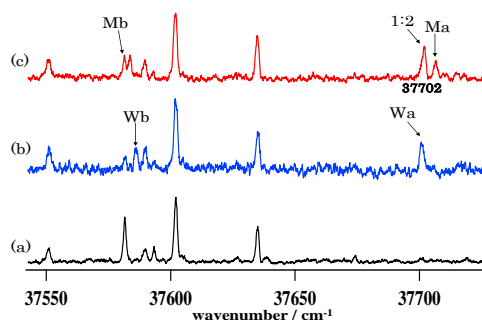


Fig.4 : (a)BME-d<sub>0</sub> 単量体、(b)BME-d<sub>0</sub>+水、(c)BME-d<sub>0</sub>+メタノール-d<sub>3</sub> の LIF スペクトル

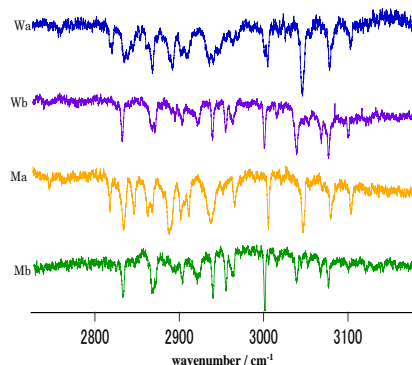


Fig.5 :BME-d<sub>0</sub> 溶媒和クラスターの CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトル