

ベンジルメチルエーテルの振電構造に対する 配座構造及び溶媒和効果に関する研究

(福岡大院・理) ○山田 勇治, 西菌 晃平, 緒方 啓太, 仁部 芳則

Study on Conformational and Solvation Effects on Vibronic Structure of Benzyl Methyl Ether

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

[序論] ベンゼン誘導体の可視紫外吸収分光は、古くから用いられる古典的な手法にも関わらず、その電子状態(主に π , π^* 軌道)の情報を得る有益な手法である。これらのスペクトルには振動状態変化に伴った振電構造が現れ、その代表例はベンゼンの第一電子遷移(${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$)である。対称性から origin band は禁制であるが、 $6b_1$ バンドが振電相互作用によって強く現れることは広く知られている。トルエンなどの一置換ベンゼン誘導体においても、対称性が緩み許容遷移になるにも関わらず、intensity borrowing によって $6b_1$ バンドが origin band と同等、又はそれ以上の強度で現れる場合も多い。我々は、この現象をベンジルメチルエーテル(BME)のコンフォメーションと関連付けて研究を進めてきた。この分子は、Fig. 1 の θ と ϕ で定義される2つの二面角に関して異なる3つの異性体(A~C)が超音速ジェット中に存在することが異性体選別赤外スペクトルの解析から分かっている[1]。特に異性体 B は ϕ (CCOC 二面角)に関して *gauche* 配座を持ち、他の二つと異なることから電子構造の変化が期待される。さらに過去の研究から、これら3つの異性体は水などのプロトン性溶媒と水素結合を形成することで、異性体の数が2つに減少し、単量体における C 構造が A に緩和することも明らかになっている[1]。

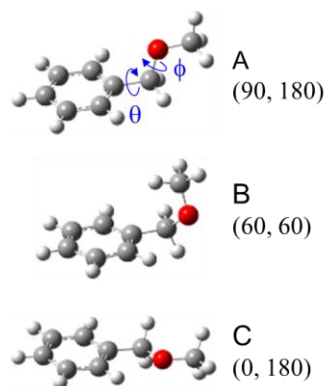


Fig. 1 BME単量体の3つの配座異性体と2つの二面角(θ , ϕ)

本研究ではジェット冷却されたBME単量体及びメタノール1分子または2分子溶媒和したクラスター(-M1, -M2)の電子スペクトルを測定し、振電構造(主に $6b_1$ バンド)のコンフォメーション依存性・溶媒和依存性を調べた。さらに量子化学計算を利用し、振電構造の変化を電子構造の観点から理解することを目的とした。

[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、溶媒分子蒸気を含んだ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した。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レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルを測定した。LIFで得られた各振電バンドの蛍光寿命は、蛍光減衰曲線をレーザーパルス幅でデコンボリューションすることで得た。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、紫外光よりも前に照射した赤外光またはもう一方の紫外光の波長を掃引し、蛍光検出赤外(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。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, CAM-B3LYP, M06-2X, ω B97X-D)で行った。電子励起状態の情報には時間依存密度汎関数(TD-DFT)法を利用した。

[結果と考察] Fig. 2(a)に、BME 単量体の LIF スペクトルを示す。FDIR スペクトル及び UVUV-HB スペクトルの結果から、図中の複雑なプログレーションは、Fig. 1 の3つの異性体 A~C の振電バンドに帰属される。特に 38100 cm^{-1} 周辺には origin band よりも強度の大きい振電バンドが観測され、振電相互作用を介して現れた $6b^1_0$ バンドに帰属される。 S_1 状態における mode 6b の振動数は約 530 cm^{-1} とコンフォーマー依存性は無いが、その origin band に対する強度比(I_{6b}/I_{origin})については、コンフォーマーB が約 8 倍程度であり、他のコンフォーマー(例えば、A では 1.5 倍)に比べて顕著に大きい。すなわち、振電相互作用による intensity borrowing がコンフォーマー依存性を示していることが分かる。さらにメタノールを加えて測定した LIF スペクトル(Fig. 2(b))では、低波数領域に新たに $37584, 37702, 37707\text{ cm}^{-1}$ の3本のピークが現れ、FDIR の結果からそれぞれ M1b (コンフォーマーB にメタノール1分子が溶媒和したクラスター)、M2a (コンフォーマーA にメタノール2分子が溶媒和)、M1a (1:1 クラスター)の origin band と過去の研究で帰属されている[1]。一方、高波数領域には、 $38238, 38245\text{ cm}^{-1}$ に2本のピークが新たに現れ、M2a と M1a の origin band からのシフトが共に $+538\text{ cm}^{-1}$ と単量体における 6b の振動数(530 cm^{-1})に近いことから、これらはそれぞれ M2a と M1a の $6b^1_0$ バンドに帰属される。より高波数側では両者のスペクトルは一致し、メタノール溶媒和クラスター由来の振電バンドは他に確認できなかった。

メタノール溶媒和による振電相互作用の変化を議論するために、M1a と M2a におけるバンド強度比(I_{6b}/I_{origin})を比較した。M1a では 1.16 倍であり、二つのバンドはほぼ同じ強度を有し、一方 M2b では、その比は 0.58 と $6b^1_0$ バンドが弱くなる。励起状態の構造変化の誘起による origin band の Franck-Condon 因子の減少も予想されるが、その効果は M1a と大きく相違しないと仮定すると、振電相互作用が溶媒和によって抑制されたと考察できる。この原因の詳細は、TD-DFT 計算を利用した振電構造シミュレーションなどと共に、当日発表する予定である。

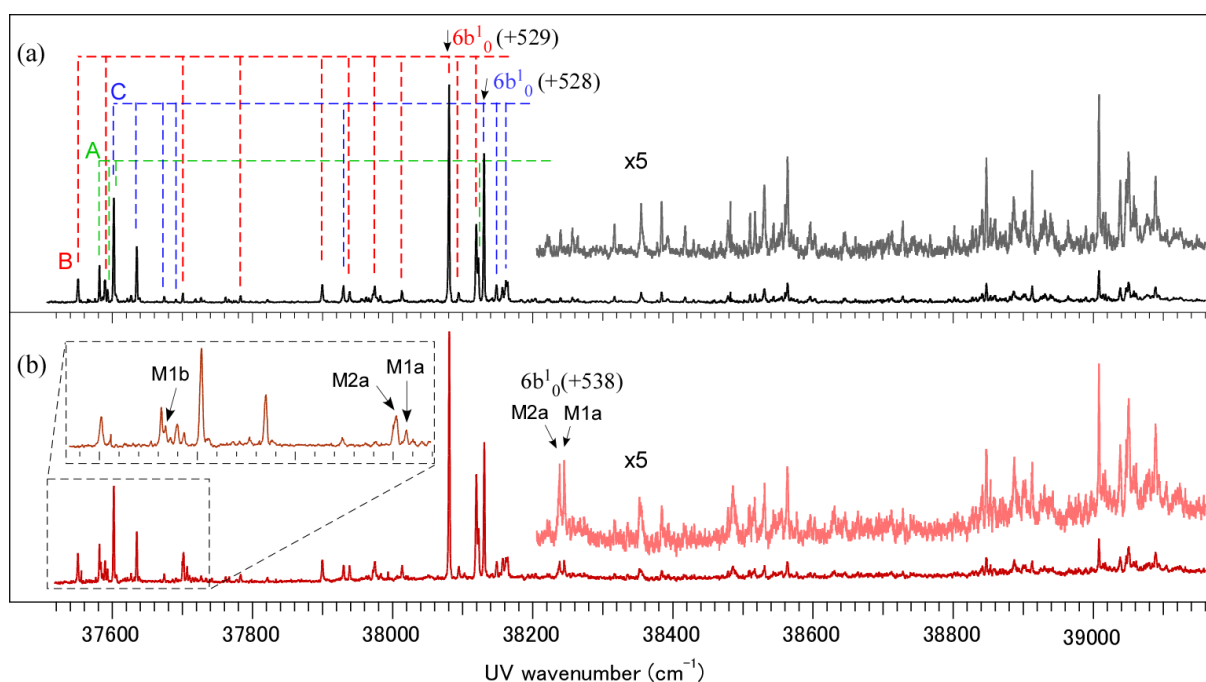


Fig. 2 (a)BME 単量体, (b)BME + メタノールの LIF スペクトル. (b)中の挿入図は、低波数領域(点線で囲んだ部分)を拡大したもの. ()内の数値は $6b^1_0$ バンドの origin band からのシフト値を示す.

[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.