

赤外分光法によるフッ素置換ベンゼンと水との n - π 相互作用の解明

東北大 院理

○植杉亮介, 松田欣之, 藤井朱鳥

Infrared spectroscopic investigation of the n - π interaction between fluorine substituted benzene and water

○Ryosuke Uesugi, Yoshiyuki Matsuda, Asuka Fujii

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 The n - π interaction is an attractive interaction between lone pair (n electron) and π electron, and its importance in chemistry and biochemistry has recently been discussed. We performed infrared spectroscopy of the model clusters of the n - π interaction, $C_6F_6-H_2O$ and $C_6F_5H-H_2O$, by infrared-vacuum ultraviolet (IR-VUV) double resonance spectroscopy. We determined stable structures of the clusters based on their infrared spectra and quantum chemical calculations. In the stable structure of $C_6F_6-H_2O$, H_2O locates on the aromatic ring, heading its O atom toward the aromatic ring. This structure is stabilized by the n - π interaction. On the other hand, in the stable structure of $C_6F_5H-H_2O$, H_2O is located in the plane of the aromatic ring and is stabilized by the weak $CH\cdots O$ and $OH\cdots F$ hydrogen bonds. This in-plane structure is similar to the previously observed structures of $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ ($n = 1, 2,$ and 4), suggesting that the full fluorine substitution is requested for the $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ system to make the n - π interaction superior to the $CH\cdots O$ and $OH\cdots F$ hydrogen bonds.

【序】 水素結合をはじめとする分子間相互作用は、化学・生化学において様々な重要な役割を果たすことが知られており、多くの研究が行われてきた。近年注目されている分子間相互作用のひとつに n (lone pair)- π 相互作用があり、核酸やタンパク質の構造安定化への寄与などが示唆されている。 n - π 相互作用は、通常共に負電荷を帯びる n 電子と芳香環(π 電子)との引力相互作用であり、一見化学的直観に反する。しかしこの相互作用の代表的なモデル系である $C_6F_6-H_2O$ クラスタにおいては、フッ素原子の電子求引により芳香環の π 電子密度が減少して芳香環が正電荷を帯び、 H_2O の酸素原子の n 電子と引力的な静電相互作用を起こすと考えられている。

フルオロベンゼン類と水とのクラスター、 $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ ($n = 1 - 6$)、については、これまで $n = 1, 2, 4$ でジェット冷却条件下での赤外分光が行われている。いずれも水分子がベンゼン環の面内に配位し、 $OH\cdots F$ と $CH\cdots O$ の2つの弱い水素結合により安定化した構造のみが見出されており、 n - π 相互作用は $n = 5, 6$ でのみ観測される可能性が残されている。しかし $n = 5, 6$ は S_1 状態の寿命が短く、気相クラスターでよく用いられる赤外-紫外二重共鳴分光の適用は困難である。 $C_6F_6-H_2O$ クラスタについては、過去にマトリックス単離赤外分光による研究が行われている^[1]。しかしこのような弱い相互作用の系では、マトリックスとの相互作用が摂動とは見なせない程の強度となつて競合してしまい、その結果の解釈には様々な余地がある。

そこで本研究では、超音速ジェット中における赤外分光により $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ ($n = 5, 6$) クラスタの構造決定を行うため、真空紫外光(VUV)による1光子イオン化を用いた赤外-真空紫外二重共鳴分光(IR-VUV)を利用した。観測されたジェット冷却クラス

ターの赤外スペクトルを分散力補正された密度汎関数法計算の結果と比較し、クラスターの安定構造を決定した。

【結果・考察】

(1) $C_6F_6-H_2O$

得られた赤外スペクトルを安定構造による赤外シミュレーションの結果と共に Fig. 1.(a)に示す。3644 cm^{-1} に H_2O の OH 対称伸縮振動、3738 cm^{-1} に H_2O の OH 反対称伸縮振動が現れている。 $C_6H_6-H_2O$ で見られる π -水素結合の場合とは異なり、両バンドともクラスター形成によるレッドシフトの値は非常に小さい。Structure 1 - 3の相互作用エネルギーは順に 6.59, 6.06, 5.08 kJ/molであった。いずれも実験結果を良く再現するこれらの構造では H_2O が芳香環上に位置し、その酸素原子の n 電子を芳香環に向けており、 $C_6F_6-H_2O$ クラスタにおける n- π 相互作用の存在を立証している。尚、 H_2O が芳香環面内に位置する構造は安定構造として見出されなかった。

(2) $C_6F_5H-H_2O$

得られた赤外スペクトルと安定構造を Fig. 1.(b)に示す。3647 cm^{-1} に H_2O の OH 対称伸縮振動、3738 cm^{-1} に H_2O の OH 反対称伸縮振動が現れ、スペクトルは $C_6F_6-H_2O$ のそれに非常に類似している。しかし安定構造としては、 H_2O の位置が芳香環面外のもの (Structure 1) と面内のもの (Structure 2, 3) が共に見出された。いずれの構造も実測スペクトルを良く再現するが、相互作用エネルギーは、Structure 1-3 に対し、順に 6.48, 1.97, 8.48 kJ/mol であり、最安定構造は Structure 3 である。Structure 3 では $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ ($n = 1, 2, 4$) の場合と同様に、OH...F と CH...O の2つの水素結合により構造が安定されている。相互作用エネルギーから見て、 $n = 5$ で n- π 相互作用は弱い水素結合に競合するまでになるが、構造を支配するには至ってはいないと考えられる。

【まとめ】

赤外-真空紫外二重共鳴分光法により、 $C_6F_6-H_2O$ および $C_6F_5H-H_2O$ クラスタの赤外スペクトルを得た。またその結果を量子化学計算によるシミュレーションと比較して安定構造を決定した。

フルオロベンゼン類と水との相互作用を概観すると、無置換の $C_6H_6-H_2O$ では π -水素結合構造が安定であるが、 $C_6F_nH_{6-n}-H_2O$ ($n=2-5$)では芳香環面内で弱い水素結合した構造が安定となり、 $C_6F_6-H_2O$ ではじめて n- π 相互作用による構造が安定となる。すなわち、フッ素置換数に応じて主要な相互作用が3通りに変化することを確認した。

【参考文献】

[1] J. C. Amicangelo *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 117, 1336 (2013).

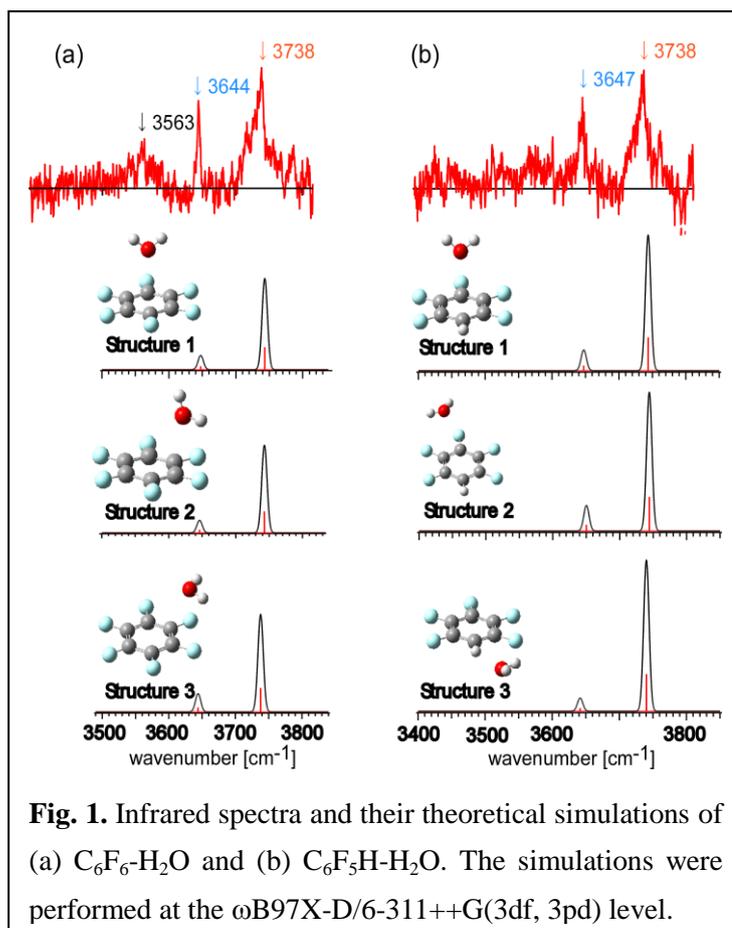


Fig. 1. Infrared spectra and their theoretical simulations of (a) $C_6F_6-H_2O$ and (b) $C_6F_5H-H_2O$. The simulations were performed at the $\omega B97X-D/6-311++G(3df, 3pd)$ level.