

2Cp07

分子クラスターを用いた CH- π 相互作用の研究

～ベンゼン誘導体-アセチレンクラスターの赤外分光～

東北大 院理 ○森田宗一, 藤井朱鳥, 江幡孝之, 三上直彦

【序】

CH 基と π 電子との間には「CH- π 相互作用」と呼ばれる特有の分子間相互作用が存在することが提案されている^[1]。CH- π 相互作用のエネルギーは他の分子間力に比べて比較的小さいと考えられるが、CH 基は有機化合物一般に含まれ、また π 電子を含む分子も多いため、自然界において CH- π 相互作用は非常に普遍的に存在する可能性が高い。また大抵の CH 基は化学構造の中にまとまっているため協同的に働く機会も多い。このため CH- π 相互作用は分子集合体やタンパク質など、分子量の大きな系になると大きな役割を果たすものと期待される。しかしながら、凝集系においては多種多様な分子間相互作用が混在するため、弱い CH- π 相互作用のみを取り出し、その性質を明らかにすることは難しい。そのため π 型水素結合や分散力相互作用との相違については未だに論争が絶えない。そこで本研究では、超音速ジェット中に生成する分子クラスターを用いて、孤立気相環境下における純粋な CH- π 相互作用の観測を試みた。今回はまずその第一段階として、比較的酸性度の高いアセチレンと代表的な芳香族であるベンゼン誘導体とのクラスターを取り上げる。ジェット冷却により生成したベンゼン誘導体-アセチレンクラスターのアセチレン逆対称 CH 伸縮振動を二重共鳴赤外分光法により観測した。置換基を変えて π 電子側の環境を変化させ、それに伴うアセチレン CH 伸縮振動数の変化から、CH- π 相互作用の性質の解明を試みた。

【実験】

超音速ジェット中のベンゼン誘導体-アセチレンクラスターに赤外光を入射し、その数ナノ秒後にクラスターの電子遷移に共鳴する紫外光を入射した。電子励起に伴う蛍光をモニターしながら赤外光を波長掃引する。クラスターが赤外光を吸収すると、振動基底状態の分子分布数の減少が蛍光の減少として観測される。

【結果と考察】

ベンゼン、トルエン、*p*-キシレン、メシチレン（1, 3, 5-トリメチルベンゼン）とアセチレンとのクラスターについて得られた赤外スペクトルを図1に、ベンゼン、ナフタレンとのクラスターについて得られた赤外スペクトルを図2に示した。3200~3300 cm^{-1} に現れる2本のバンドはアセチレンの逆対称 CH 伸縮振動であると帰属される。アセチレンの CH 伸縮振動には赤外活性な逆対称と赤外不活性な全対称の2種のモードがあり、モノマーにおける

それぞれの振動数は 3289 cm^{-1} と 3374 cm^{-1} である。図中には点線でモノマーアセチレンの逆対称 CH 伸縮振動数を示した。クラスターのスペクトルで 3260 cm^{-1} 付近に現れたバンドはアセチレンの逆対称 CH 伸縮振動と帰属される。また、アセチレンの全対称 CH 伸縮振動は観測されず、この分子間相互作用が対称禁制を崩す程強くはないことがわかる。 3300 cm^{-1} 付近に現れたバンドはアセチレンの逆対称 CH 伸縮振動と分子間振動との結合音であると帰属している。全てのクラスターにおいて、アセチレンの逆対称 CH 伸縮振動は約 $20\sim 30\text{ cm}^{-1}$ の低波数シフトを示す。これはアセチレン CH 基とベンゼン環 π 電子との間に水素結合と呼びうる結合が形成されていることを示唆しており、また、そのシフトの値は、相互作用の強さの目安と見なせる。図1に見られるように、ベンゼン環に置換した電子供与基（メチル基）の数を増やしていくと、それに伴って低波数シフトが増大した。これは、水素結合がベンゼン環の π 電子密度に強く依存するためと解釈される。また図2に見られるように、よりベンゼン環の数を増やして分子全体の分極率を増大させても、アセチレンの逆対称 CH 伸縮振動のシフトに顕著な差は見られなかった。これは、CH- π 相互作用が CH 付近の π 電子のみに依存する局所的な相互作用であることを示している。以上より、酸性度の高い（「活性化された」）CH を持つアセチレンとベンゼン誘導体との組み合わせにおける CH- π 相互作用は通常の OH- π 型水素結合と本質的に等しい π 型水素結合である、と結論した。またその他に、 S_1 状態における CH- π 相互作用や 1 : 2 クラスターについて当日に述べる。

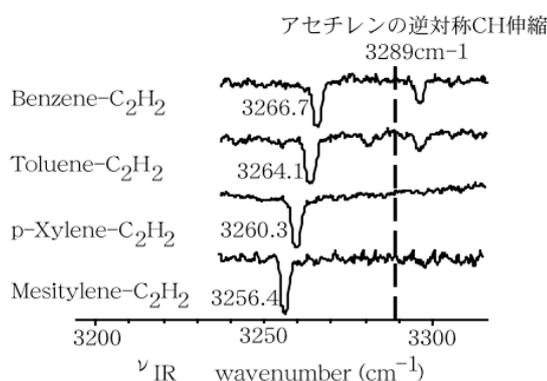


図1 メチル置換ベンゼン-アセチレンクラスターのアセチレン側CH伸縮振動域赤外スペクトル

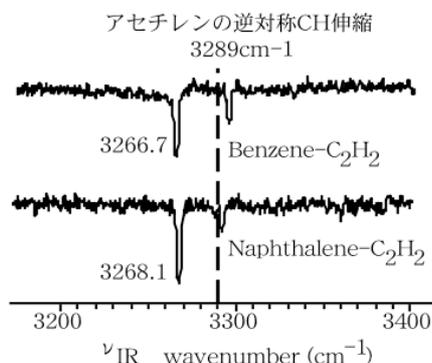


図2 ベンゼン-アセチレンとナフタレン-アセチレンクラスターのアセチレン側逆対称CH伸縮振動域赤外スペクトル

文献【1】 M.Nishio , M.Hirota , Y.Umezawa ,
The CH/ π interaction,Wiley-VCH,NewYork,1998