

分子クラスターを用いた CH - 相互作用の研究

～ベンゼン誘導体 - メタンの赤外分光～

東北大 院理 森田宗一、藤井朱鳥、宮崎充彦、江幡孝之、三上直彦

【序】

CH 基と 電子との間には「CH - 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]。超分子や生体高分子、タンパク質など CH 基や 電子を含む分子は自然界に多く存在しており、分子量の大きな系になると相互作用は協同的に働く機会も増え、それらの二次構造や特異性、分子配列などに CH - 相互作用は重要な役割を果たすものと考えられる。この CH - 相互作用の性質については、型水素結合や分散力相互作用との相違など、未だに多くの議論がなされている。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 - 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。そこで本研究では、CH - 相互作用の性質を解明することを目的とし、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 - 相互作用の観測を試みた。前回の講演^[2]では CH - 相互作用の性質を解明するための一連の研究の第一段階として、比較的酸性度の高いアセチレンを用いた研究^[3]を報告した。ベンゼン誘導体 - アセチレンの系における「活性化」された CH - 相互作用の性質は、型水素結合的な性質の強い分子間相互作用であると結論された。今回は CH 側として飽和炭化水素の典型であるメタンを取り上げ、ベンゼン誘導体 - メタンの系を調べた。ジェット冷却により生成したベンゼン誘導体 - メタンクラスターのメタン側 CH 伸縮振動を赤外紫外二重共鳴分光法により観測した。ベンゼン側に置換基を導入し、電子側の環境を変化させて、それに伴うメタンの CH 振動の変化から様々な CH - 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 - メタ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。共鳴多光子イオン化に伴うイオン量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イオン量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)とメタ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に示した。メタンモノマーの CH 振動には赤外活性な縮重伸縮と赤外不活性な対称伸縮の二種類のモードがある。モノマーにおけるそれぞれの振動数は 3019 cm^{-1} と 2917 cm^{-1} であり、図中には点線で示した。図中の $3000\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ と 2910 cm^{-1} 付近に現れたバンドはそれぞれのクラスターにおけるメタン側の縮重非全対称 CH

伸縮振動、対称 CH 伸縮振動と帰属される。尚、この実験では芳香族分子側を全て重水素置換し、芳香環及びメチル置換基の CH 伸縮振動を観測領域から除去した。得られたスペクトルには、赤外不活性であるメタンの対称 CH 伸縮振動のバンドが全てのクラスターで現れ、縮重伸縮振動の分裂も観測された。これは、ベンゼン誘導体とメタンのクラスター形成によりメタンの構造が変化し、対称禁制が崩れていることを示している。しかし、メタンの非全対称 CH 伸縮振動の低波数シフトは非常に小さく、 $1\sim 2\text{cm}^{-1}$ 程度であった。前回の講演で取り上げたベンゼン誘導体 - アセチレンの系では、電子供与基（メチル基）の導入によるベンゼン環の電子密度の増加に伴ってアセチレンの CH 振動数の低波数シフトの値も増加し、そこにはっきりとした相関が見られた。今回のメタンの系では、全てのクラスターで CH 振動数のわずかな低波数シフトが確認されたものの、その低波数シフトの値と、増加していくベンゼン環の

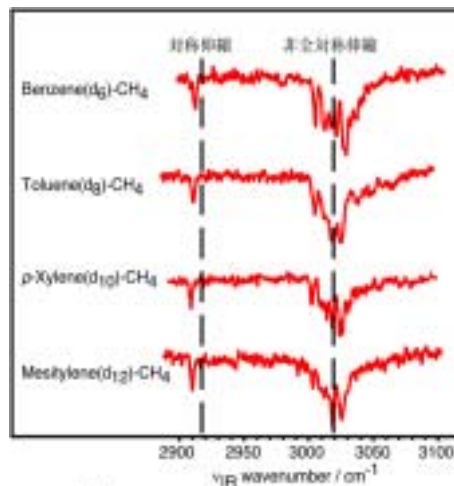


図1
メチル置換ベンゼン-メタンクラスターのメタン側CH伸縮振動域赤外スペクトル

電子密度との間に相関は見られなかった。続いて、ベンゼン、ナフタレンとメタ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。ベンゼンからナフタレンへと環の数を増加させることにより分極率を増加させてみたところ、それに伴ってはっきりとしたメタンの CH 振動数低波数シフトの増大が見られた。以上の結果から、まず、アルキル CH を持つメタンとベンゼン誘導体との相互作用により、メタンの構造変化が起こり、その対称性が低下していることし、確認できた。また、その性質に関して

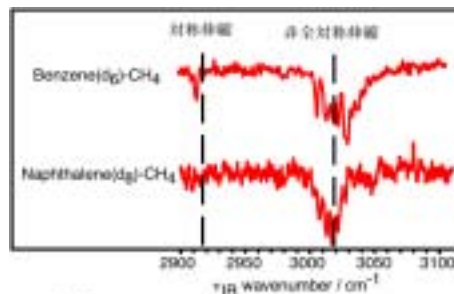


図2
ベンゼン-メタン、ナフタレン-メタンクラスターのメタン側CH伸縮振動域赤外スペクトル

は、置換基の導入による電子密度の増加と CH 振動数のシフト値との間に相関関係が見られず、分極率の増加と CH 振動数のシフト値との間には相関関係が見られたことから、型水素結合的というよりむしろ、分散力的な性質が主要な分子間相互作用であると結論した。

【1】 M.Nishio et al. The CH/ interaction, Wiley-VCH, New York, 1998

【2】 森田宗一 他 分子構造総合討論会 2003, 2Cp07

【3】 A.Fujii, S.Morita et al. J.Phys.Chem.A, 2004, 108, 2652