

4B04

ジェット冷却されたジヒドロキシベンゼンのイオン化検出 赤外スペクトル — 倍音分光による回転異性体の識別

(東工大資源研¹,オタゴ大化²,JST³) ○服部香織¹,Howard Daryl L.²,石内俊一^{1,3},
Schofield Daniel P.²,Robinson Timothy W.²,Kjaergaard Henrik G.²,藤井正明¹

【緒言】 回転異性体は生体関連分子のようにフレキシブルな分子の研究に極めて重要であり、回転異性体を識別することが重要な研究課題となっている。我々のグループでは回転異性体の識別方法として、倍音分光を用いる新たな方法論を試みている。回転異性体間ではOHの結合強度に僅かな差があり、この僅かな差は高次倍音領域で振動数の差として明瞭に観測される。我々のグループではこれまでに、アミノフェノールのOH伸縮倍音振動を観測し、僅か0.02mÅの結合距離の差を鋭敏に反映した振動スペクトルが得られ、回転異性体の識別に成功している¹。そこで他の分子への応用例として、本研究ではo-,m-,p-ジヒドロキシベンゼン（カテコール,レゾルシノール,ヒドロキノン）を取り上げることとした。

レゾルシノールの回転異性体については、Gerhardsらのグループにより詳しい研究がなされている^{2,3,4}。彼らは、REMPIスペクトル、hole burningスペクトルを測定し、電子遷移エネルギーの違いから回転異性体の識別を試みている。それによると、レゾルシノールには2種類の異性体の共存が確認された。レゾルシノールには3種の回転異性体が考えら

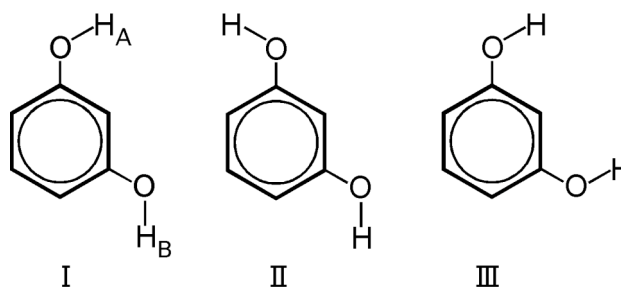


図1 レゾルシノールの回転異性体の構造

れるが（図1）、このうち、異性体IIIは量子化学計算によると最も不安定であり、異性体IとIIが共存していると考えられている。しかし、異性体毎の電子遷移強度の差異を定量的に定めることが難しいため、存在比を求めることは困難である。さらにGerhardsらはMATIスペクトル等の測定からレゾルシノールカチオンでOHの振動数が異性体毎に異なることを見出し、回転異性体の帰属も行っている。しかしカチオンでのこのような現象は必ずしも一般的ではなく、回転異性体の識別法としてあらゆる分子に適用できる方法ではない。そこで本研究ではカテコール、レゾルシノール及びヒドロキノンのOH伸縮倍音振動を観測し、振動スペクトルから回転異性体の識別及び存在比の決定を試みた。

【実験】 超音速ジェット中という極めて希薄な条件下で遷移強度の小さい高次倍音振動を観測するには極めて高感度な分光法が必要である。そこで以前に我々のグループで開発したイオン化検出赤外分光法を用いた（図2）。ジェット冷却された分子に波長可変赤外レーザーを照射し生成した振動励起分子を紫外レーザー2光子で選択的にイオン化し検出する方法である。紫外レーザーの波長を試料分子のイオン化ポテンシャルの1/2よりも長波長に固定することにより、振動励起分子の選択的イオン化が可能となる。この方法はゼロバックグラウンドであり、イオンを検出しているので非常に高感度である。

真空昇華により精製した o-,m-,p-ジヒドロキシベンゼンをそれぞれ 70°C、78°C、120°C に加熱して得られた試料蒸気と He の混合気体を真空槽中に噴射して、超音速ジェットを形成した。試料に赤外レーザー、紫外レーザーを照射して生成したカチオンを四重極マスフィルターで質量選別し、チャンネルマルチプライヤーで検出した。

【結果と考察】図3にレゾルシノールのOH伸縮倍音振動2～4倍音のイオン化検出赤外スペクトルを示す。2倍音では分裂が明瞭ではないが、3倍音、4倍音になるとバンドは2つに分裂しており、振動量子数の増加と共に分裂の幅も増している。

高精度量子化学計算 (B3LYP/6-311++G(3df,2pd)) でそれぞれの最適化構造を計算すると OH 結合距離に僅かな差があり、異性体 I の OH_A(IA)、OH_B(IB)、異性体 II、異性体 III の順で短くなることわかっている(図1参照)。これにより、異性体 I の OH 伸縮振動(IA,IB)が分裂し、さらに異性体 II の OH 基がその一方に重なっていると帰属した。非調和性を考慮した高精度量子化学計算により、IA、IB の振動子強度はほぼ等しく、異性体 II の OH 伸縮振動はその2倍の振動子強度であることがわかった。そこで、この強度と帰属を基にスペクトル形状を解析し、存在比を異性体 I:II=1:0.48 と求めた。解析の詳細、及び存在比から見積られる安定化エネルギーと量子化学計算結果の比較、異性体 III の存在有無については講演で論じる。以上のように倍音分光による異性体の識別法は従来方法では困難な存在比等の情報が得られ、有用であることを示すことができた。o-体(カテコール)及びp-体(ヒドロキノン)の結果についても論じる予定である。

【参考文献】

- 1) T.W.Robinson et al, *J. Phys. Chem. A* **108**, (2004), 4420
- 2) M. Gerhards et al. *Chem.Phys.Lett.*,**240**,(1995),506
- 3) M. Gerhards et al. *Chem.Phys.Lett.*, **297**,(1998),515
- 4) M. Gerhards et al. *J.Chem.Phys.*, **111**,(1999),7966

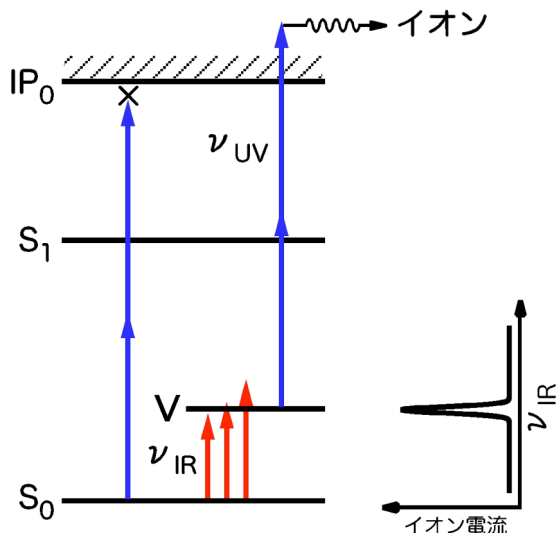


図2 イオン化検出赤外分光法の原理

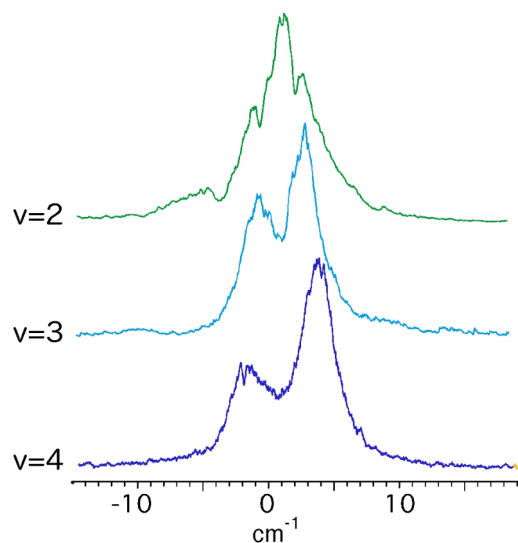


図3 レゾルシノールOH伸縮振動のイオン化検出赤外スペクトル