

ベンジルメチルエーテル単量体及びその溶媒和クラスターの コンフォメーションの研究

(福岡大理) ○山田勇治・西園晃平・岡嶋静香・仁部芳則

Conformation of benzyl methyl ether monomer and its solvated clusters
(Fukuoka Univ.) Yuji Yamada, Kohei Nishizono, Shizuka Okajima, Yoshinori Nibu

Conformer-selected electronic and vibrational spectra of benzyl methyl ether (BME) and its solvated clusters in supersonic jets have been measured by means of UV-UV hole burning and fluorescence-detected IR spectroscopy. The experimental results show that three conformers co-exist in BME monomer, which have the different conformation with respect to the CCOC dihedral angle and the side chain orientation relative to benzene ring plane. Compared to the various theoretical results of the simulated electronic spectra as well as the vibrational analysis of the calculated CH stretching vibrations, these three conformers have been assigned, and it is suggested that the gauche conformation with respect to the CCOC dihedral angle provides the clearly distinguishable electronic and vibrational feature compared to the trans one. In addition, it is found that the number of conformer decreases to two upon hydration and methanol-solvation to the oxygen atom of BME.

【序論】 エーテル基のコンフォメーションは、anti 体が支配的なアルキル鎖の場合と異なり、gauche 体も比較的安定であり、そのコンフォメーションの違いは凝集状態にも影響を与え、融点や相転移などのマクロな物性に大きな違いを生む。このコンフォメーションを決定する因子として、超共役などの分子内の軌道間相互作用や分子内水素結合、CH \cdots π 相互作用なども影響を与える。これらの分子内相互作用によるエーテル基のコンフォメーション安定性を議論するために、本研究ではベンゼン環と1つのエーテル基を有するベンジルメチルエーテル(BME)を目的分子とした。BMEには、Fig. 1に示したように2つの二面角(θ , ϕ)に関して異なる配座異性体が存在すると予想される。以前、Shin-yaらはArマトリックス中のFT-IRスペクトルの結果から、2つの異性体が存在することを報告したが[1]、異性体が混在したスペクトルからの類推の困難さから、この議論は不十分であった。そこで、本研究では、超音速ジェット法を用い、ジェット冷却されたBME単量体の異性体分離した電子及び振動スペクトルの観測から、異性体の構造決定を試みた。さらに、これらの異性体に水やメタノール等のプロトン性溶媒が溶媒和することによる電子構造の変化とそれに伴うコンフォメーション安定性への影響を調べるために、溶媒和クラスターの電子・振動スペクトルの観測を行った。

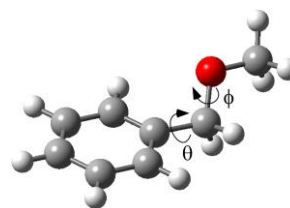


Fig. 1: Dihedral angles of BME

【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、水またはメタノール蒸気を含んだ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させた。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。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。量子化学計算は、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。

[結果と考察] Fig.2a は BME 単量体の LIF スペクトルを示し、加えて LIF スペクトル中のバンド A~C をモニターして得られた UV-UV HB スペクトルも載せる。両者のバンド位置の一致からジェット中にはバンド A~C を origin band とする 3 つの異性体が混在することが分かった。さらにこれらは複雑なプログレッションを示し、約 500 cm^{-1} 高波数領域にかなり強い振電バンドが現れる。量子化学計算の結果より、このバンドは $6a_1$ に帰属され、強い振電相互作用により現れていることが分かった。さらに水やメタノールを加えて測定した LIF スペクトル(Figs. 2b, c)では、新たに $37701, 37586, 37584$ 及び 37702 cm^{-1} にクラスター由来のバンドが現れ、それぞれ図中の Wa~Mb で表した。なお、 37707 cm^{-1} のバンドはメタノールとの 1:2 クラスターであることが OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルから分かった。

単量体 A~C 及び各クラスターの構造決定を行うために、これらのバンドにプローブ波長を固定して得られた CH 伸縮振動領域の FDIR スペクトルを Fig. 3 に示す。ただし、メタノール溶媒和クラスター(Ma, Mb)については、メタノールのメチル基の CH バンドがこの領域に重なり複雑になるため、ここではメチル基を全て CD に置換したメタノール- d_3 を用いている。2800-2900 cm^{-1} の領域にメチレン基及びメチル基の CH 伸縮振動バンドとともに Fermi 共鳴等による複雑なバンド構造を示すが、2934, 2948 cm^{-1} の 2 本の強いバンドから明らかのように、異性体 B のスペクトルは他と異なる。量子化学計算による振動数解析の結果から、この異性体 B は二面角(ϕ)に関して *gauche* 体であり、他の 2 つは *trans* 体であることが分かった。クラスターに関しては、単量体との比較から、Wa と Ma は異性体 A の、また、

Wb と Mb は異性体 B のスペクトルから僅かに高波数シフトしただけであり、それぞれの単量体におけるコンフォメーションと似た骨格を持つと示唆される。

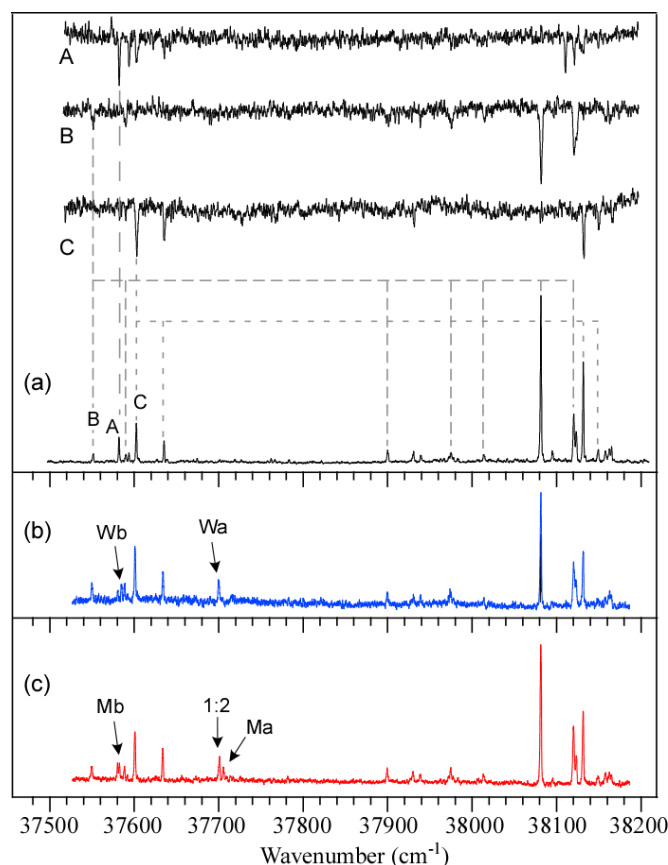


Fig. 2(a): LIF spectrum (lower) and UV-UV HB spectra of BME monomer obtained monitoring the band intensities of A-C (upper). (b), (c) LIF spectra of hydrated and methanol-solvated BME clusters.

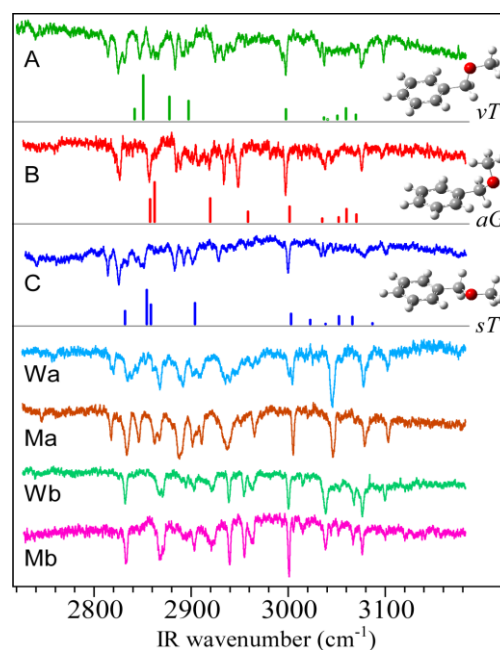


Fig. 3: FDIR spectra in the CH vibrational region and stick spectra calculated with $\omega\text{B97x-D/6-311++G(d,p)}$ level.