

フェノール-シクロヘキサンクラスターの赤外分光 — シクロヘキサンが水素結合に与える影響 —

(北里大理) ○高平勇輝・石川春樹

Infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters:

Effects of cyclohexane on hydrogen bond

(Kitasato Univ.) Yuki Takahira, Haruki Ishikawa

A large number of infrared spectroscopic studies have been carried out to reveal the microscopic nature of hydrogen bond. Phenol (PhOH) has been studied as a proton donor in many systems. In the present study, we have performed infrared spectroscopy of phenol-cyclohexane clusters. It is expected that cyclohexane would not affect on the hydrogen bond of phenol, since it has no proton accepting part such as non-bonding nor p orbital. However, we have found small but definitive redshifts in the wavenumbers of the OH stretching bands. In the case of the phenol-cyclohexane 1:2 cluster, we have found that one of the cyclohexane molecules plays a proton acceptor role in the cluster.

【序論】 重要な分子間相互作用の 1 つである水素結合の微視的性質を明らかにするために、これまで種々の気相水素結合クラスターを対象とした赤外分光研究が数多く行われてきた。中性クラスターでは、赤外-紫外二重共鳴分光法を用いると、赤外スペクトルの測定が容易になるため、紫外発色団を持つ分子が研究対象となっていることが多い。中でもフェノール (PhOH) をプロトン供与体とした測定では、プロトン受容体には O 原子や N 原子などの n 軌道や多重結合の π 軌道などのいわゆる σ 型および π 型水素結合に加え、B-H 基や Si-H 基の負の部分電荷をもつ H 原子を受容体とする二水素結合など種々の水素結合が調べられてきた。プロトン受容能の小さな Ar や CH₄ と PhOH のクラスターでは、中性状態では分散相互作用が優勢でベンゼン環の面上に Ar や CH₄ が乗った構造をとるのに対し、PhOH⁺になると PhOH の酸性度が上昇するため水素結合型の構造が安定となることが知られている[1,2]。中性状態では、Ar や Kr とのクラスターにおける OH 伸縮振動バンドは単量体と 1-2 cm⁻¹ 程度の低波数シフトしか与えないので、分散相互作用は OH 伸縮バンドにほとんど影響を与えないと考えられてきた。本研究では、シクロヘキサン (c-C₆H₁₂) に着目した。c-C₆H₁₂ は無極性で CH₄ に比べると分極率も大きく分散相互作用も強くなるため、Ar や CH₄ と同様に PhOH とクラスターを形成すると c-C₆H₁₂ はベンゼン環の面上に乗り、水素結合に与える影響も小さいと予想される。本研究で PhOH-c-C₆H₁₂ クラスターの赤外スペクトルを測定したところ、予想に反して Ar や CH₄ とのクラスターよりも大きな影響があることが見出されたので報告する。

【実験・計算】 本実験では超音速ジェット法を用いてクラスターを生成した。測定に十分な蒸気圧を得るために、c-C₆H₁₂ は -20 °C、PhOH は常温で用いた。これらの蒸気を He ガスと混合し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射しクラスターを得た。生成したクラスターに対しレーザー励起蛍光法で蛍光励起スペクトルを測定し、赤外 - 紫外 (IR-UV) 二重共鳴分光法を用いてクラスターの赤外スペクトルの測定を行った。クラスターの最適化構造は M05-2X/6-311++G(d,p)レベルの密度汎関数理論計算で求めた。スケール因子は PhOH 単量体の OH 伸縮振動波数を基準に 0.9357 とした。

【結果・考察】 Fig. 1 に PhOH/c-C₆H₁₂ 系の蛍光励起スペクトルを示した。試料中には不純物の水が含まれているため PhOH と H₂O のクラスターも一部現れている。試料に c-C₆H₁₂ を含

まない場合のスペクトルと比較したところ、3種の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ を含むクラスターのバンド(図中 a, b, c)が見出された。PhOH 単量体および PhOH-H₂O 1:1 クラスターの 0-0 バンドの低波数

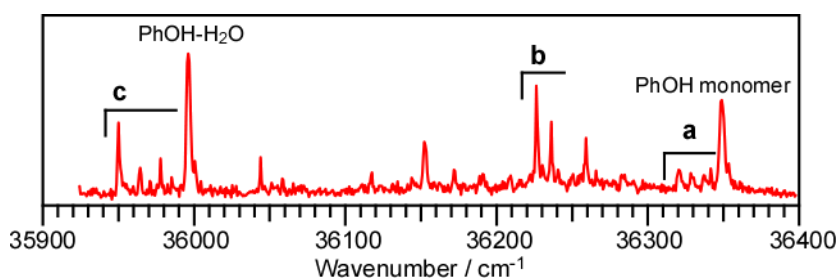


Fig. 1 PhOH/ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 系の蛍光励起スペクトル

側に現れたバンド a, c は, PhOH-Ar や -CH_4 が電子遷移において $30 - 60 \text{ cm}^{-1}$ の低波数シフトを示すことを参考にして, PhOH 単量体および PhOH-H₂O 1:1 クラスターにそれぞれ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が結合した PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ と帰属した。Fig. 2 にこれらのクラスターの赤外スペクトルを示した。比較のために PhOH 単量体, PhOH-H₂O のスペクトルも示している。PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ では PhOH 単量体の OH 伸縮振動バンドにくらべて, 7 cm^{-1} の低波数シフトが見られた。このシフトは Ar や CH_4 の場合よりもかなり大きいことがわかる。PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ クラスターでは, 対応する PhOH-H₂O のものに比べて, PhOH の OH 伸縮で 26 cm^{-1} , H₂O の逆対称伸縮で 12 cm^{-1} の低波数シフトが見られた。Fig. 3 には DFT 計算で得られた最適化構造を示した。PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$, PhOH-H₂O- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ では予想されたように $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ は PhOH の面上に乗った構造となった。これらの構造から予想される OH 伸縮バンドも Fig. 2 に併せて示したが, 実測を良く再現している。バンド b をプローブに用いて赤外分布を測定したところ, Fig. 2 に示したように, 28 cm^{-1} の低波数シフトが観測された。

H₂O や CH_3OH などの σ 型水素結合に比べると小さなシフトではあるが, 明確なシフトであり水素結合をしていると考えられる。他の OH 伸縮振動バンド領域にはバンドが見られなかったため, H₂O などは含んでいないと考え, PhOH と $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ から構成されるクラスターで観測したシフトを再現できる構造を探索した。その結果, Fig. 3c に示した PhOH- $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 1:2 クラスターが 23 cm^{-1} と実測同等の低波数シフトを再現することがわかった。この構造では 1:1 と同様に PhOH の面上に 1 つ目の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が乗り, 2 つ目の $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ は PhOH の OH 基の先に結合しており, プロトン受容体として働いていると考えられる。無極性で多重結合のない $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ が水素結合に影響を与えることは非常に興味深く, 現在の相互作用の詳細を検討している。

[1] Ishiuchi, *et al. J. Chem. Phys.* **127**, 114307 (2007).

[2] Miyazaki, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110 (2014).

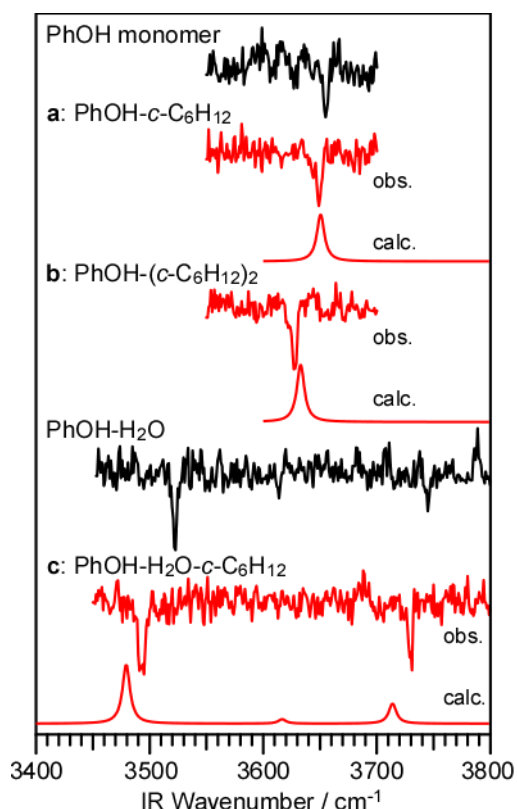


Fig. 2 PhOH/ $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$ 系の赤外スペクトル

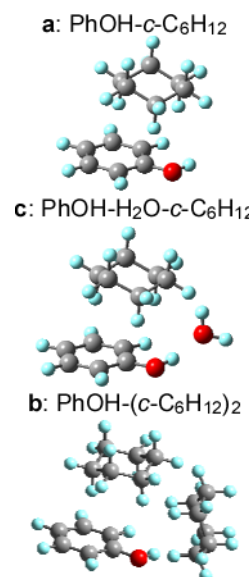


Fig. 3 最適化構造