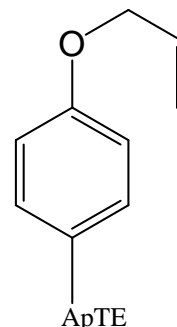


ジェット冷却したアリル-*p*-トリルエーテルの構造異性体とその反応性

(東工大院理工) 澤木太郎, 磯崎輔, 鈴木正, 市村禎二郎

【序】アリルフェニルエーテル(APE)は光を照射することにより、Claisen 転移を起こすことが知られている。凝縮相において、その反応メカニズムに関する研究がこれまでに多く行われてきた。最低励起一重項状態に励起された後、前期解離により C-O 結合の均一開裂が起こり、溶媒がご中で反応して生成物を与えることが知られている。凝縮相での多くの研究に対して、気相における研究はほとんど行われていない。電子励起状態における反応の振動モード依存性についての知見を得るためには、振電準位の詳細な情報が必要である。そこで、



我々は APE について超音速ジェット法を用いた研究を行った¹。その結果、安定な 3 つの異性体が存在することが明らかとなった。また、APE のベンゼン環を置換すると、反応速度が大きく変化することが報告されている²。このような置換基の効果の知見を得るために、本研究では APE の *p* 位をメチル基で置換したアリル-*p*-トリルエーテル(ApTE)について超音速ジェット分光法を用いた実験を行った。ApTE の振動構造および分子構造の詳細な情報を得ること、また、異性体間での反応性の違いについて調べることを目的とした。

【実験】ApTE の蒸気を Ar ガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射することにより超音速ジェットを得た。Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) 励起の色素レーザーの倍波 (285-270 nm) を用いて、LIF 励起スペクトル、DF スペクトルおよび UV-UV ホールバーニングスペクトルを測定した。量子化学計算は Gaussian 03 を用いて行った。

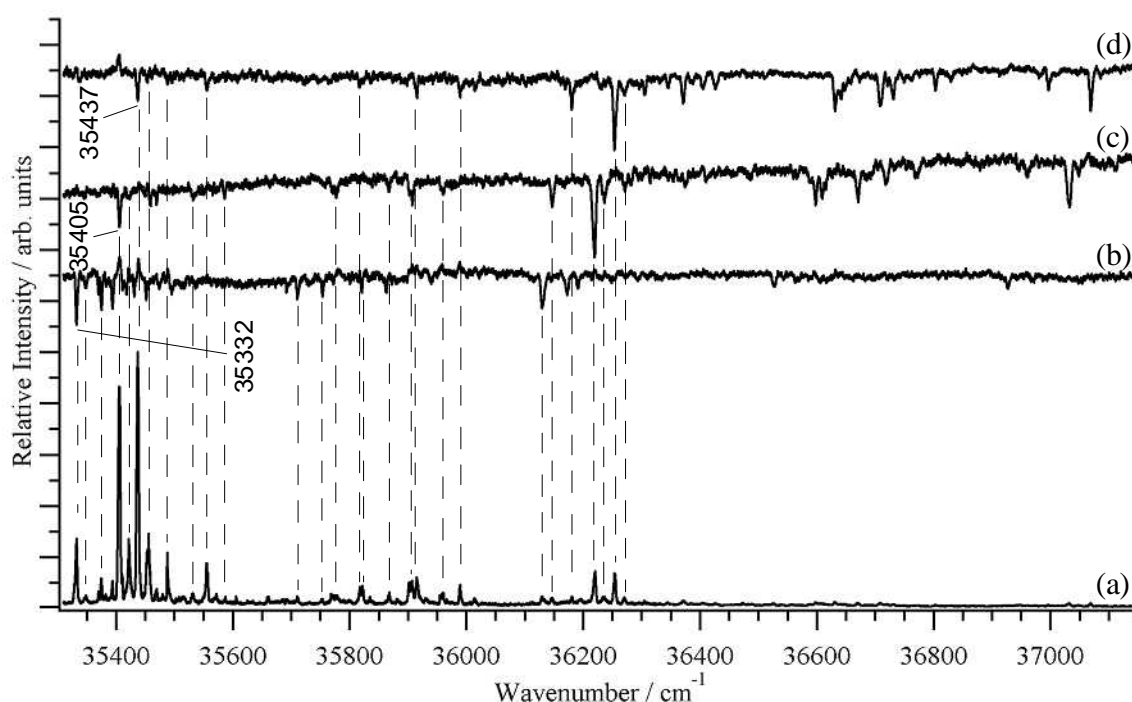


図 1. (a) ApTE の LIF 励起スペクトルと、(b) 35332, (c) 35405, (d) 35437 cm⁻¹ のバンドをプローブして得られた UV-UV ホールバーニングスペクトル。

【結果と考察】図 1(a)に ApTE の LIF 励起スペクトルを示す。もっとも低波数側に観測された 35332 cm^{-1} のバンドより余剰エネルギーの大きい領域に多数のバンドが観測された。図 1(b)-(d)に、それぞれ 35332 , 35405 , 35437 cm^{-1} のバンドをプローブして得られたホールバーニングスペクトルを示す。LIF 励起スペクトルで観測されたバンドに対応する蛍光ディップがそれぞれ観測された。RE2PI TOF-MASS スペクトルの測定結果とあわせて、プローブしたバンドにより異なる振動構造が観測されたことから、少なくとも 3 つの構造異性体が存在することが明らかとなった。 35332 , 35405 , 35437 cm^{-1} のバンドをそれぞれ異なる異性体の 0^0 バンドと帰属した。

ApTE の異性体の分子構造に関する情報を得るために DF スペクトルを測定した。図 2(a)-(c)にそれぞれ 35437 , 35405 , 35332 cm^{-1} のバンドを励起して得られた DF スペクトルを示す。図 2(b)と(c)は似通った振動構造をしているのに対して、(a)では低波数の領域に特徴的なプログレッションが観測された。量子化学計算(B3LYP/6-31G(d,p))により構造最適化を行ったところ、図 3 に示す 5 つの構造異性体の存在が示唆された。エネルギー的に安定なのは異性体 B と C であり、LIF 励起スペクトルで観測された 35405 , 35437 cm^{-1} の強いバンドがこれらの異性体由来のものであると考えられる。さらに、振動数計算の結果を考慮して、 35405 , 35437 cm^{-1} のバンドをそれぞれ異性体 B, C の 0^0 バンドであると帰属した。異性体 B, C に次いで安定なのが異性体 A であり、振動数解析の結果とあわせて 35332 cm^{-1} のバンドを異性体 A の 0^0 バンドと帰属した。異性体 C は平面形で異性体 B もそれに近い構造をしている。一方で異性体 A は平面形から大きく外れた構造をとっており、図 2(a)の DF スペクトルがほかの 2 つと比較して異なっているのはこの分子構造の違いを反映しているものと考えられる。

LIF 励起スペクトルでは 36300 cm^{-1} 以上の領域においてほとんど蛍光が観測されなかったのに対して、ホールバーニングスペクトルでは強度の大きいディップが観測された。つまり、この領域では著しく蛍光量子収率が低下していることを示している。これは、反応への channel が開いて

いて、C-O 結合の開裂が起きているためだと考えられる。

発表では、異性体間の反応性の違いとメチル基の効果についても議論する。

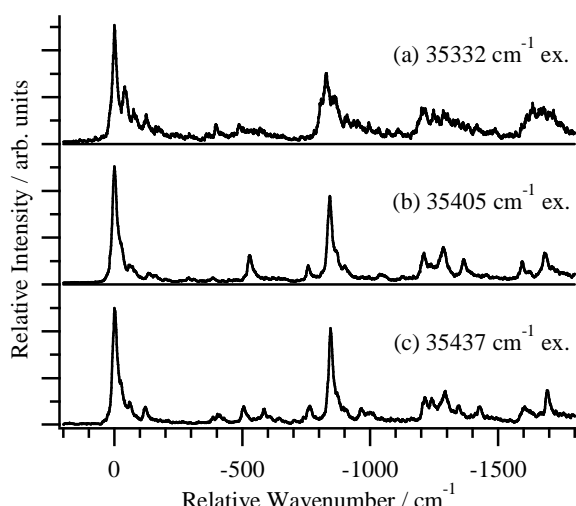


図 2. (a) 35332 , (b) 35405 , (c) 35437 cm^{-1} のバンドを励起して得られた DF スペクトル。

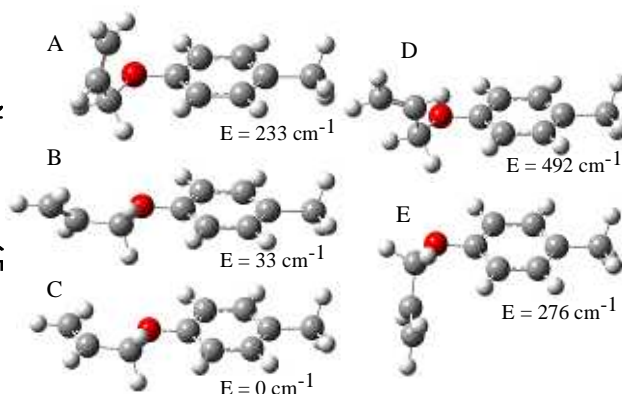


図 3. 量子化学計算による ApTE の異性体の構造。

【参考】

- 2P41 「ジェット冷却したアリルフェニルエーテルの LIF スペクトルと構造異性体」磯崎輔、森田健太郎、鈴木正、市村禎二郎 化学反応討論会(2007).
- A. L. Pincock *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9768.