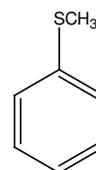


4-(Methylthio)benzonitrile の

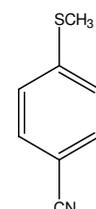
2 光子共鳴イオン化スペクトルと構造解析

(東工大院・理工) ○長坂 茉莉子、磯崎 輔、鈴木 正、市村 禎二郎

【序論】 これまでに、我々は超音速ジェット中においてアニソールの O 原子を S 原子に置換したチオアニソールについて分光学的研究を行ってきた[1]。チオアニソールの電子スペクトルから、基底状態において最安定構造は C_2 対称の平面形であることが分かった。また、レーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル中に観測された低波数振動モードについてアニソール[2]と比較した結果、大きく低波数側へシフトしていることが分かった。分子の低波数振動モードは、電子状態や分子構造を反映することが知られている。このことから、S 原子の置換により電子状態が変化していることが考えられる。本研究では、S 原子置換による効果について更なる知見を得ることを目的として、チオアニソールの *p*-位に強い電子求引基であるシアノ基を置換した 4-(Methylthio)benzonitrile (4-MTBN)について、超音速ジェット条件下で 2 光子共鳴イオン化(RE2PI)スペクトルを測定した。



チオアニソール



4-MTBN

【実験手法】 キャリアガスに 4-MTBN 蒸気を混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射させた後、スキマーで切り出し超音速分子線とした。励起光源として Nd^{3+} :YAG レーザーの倍波(532 nm)励起の色素レーザーの倍波を用いた。ノズル下流において励起光を波長掃引しながら照射し、生成したイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別して RE2PI スペクトルを測定した。また、量子化学計算は Gaussian03 を用いて行った。

【結果と考察】 4-MTBN の LIF 励起スペクトルの測定を試みたが、蛍光が弱く測定できなかった。そこで、RE2PI スペクトルの測定を行った。図 1 に 4-MTBN の RE2PI スペクトルを示す。最も低波数側に観測された強いバンドを 0^0 バンドと帰属した。チオアニソールの 0^0 バン

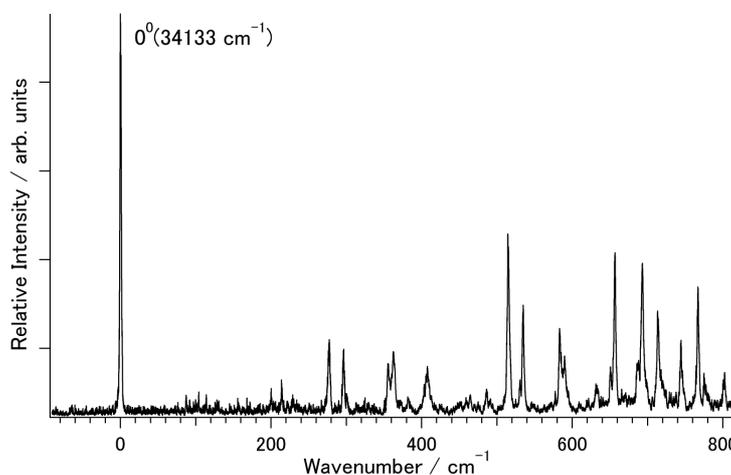


図 1. 4-MTBN の RE2PI スペクトル

ドは 34508 cm^{-1} に観測されたが、4-MTBN では 34134 cm^{-1} と大きくレッドシフトしていることが分かった。

量子化学計算を行ったところ、基底状態での最安定構造はアニソールおよびチオアニソールと同様に平面形であった。一方、励起状態の最安定構造は、CASSCF(10,8)/6-31G 法では基底状態と同じ平面形であるのに対し、CIS/6-311+G**法ではチオメチル基がねじれた形であった(図 2)。CIS 法による振動解析結果をスペクトルと比較したところ、ほぼ実験結果と良い一致を示したがチオメチル基を含む振動モードについてはあまりよい一致がみられなかった。このことから、4-MTBN もチオアニソールと同様に平面形であると考えられる。

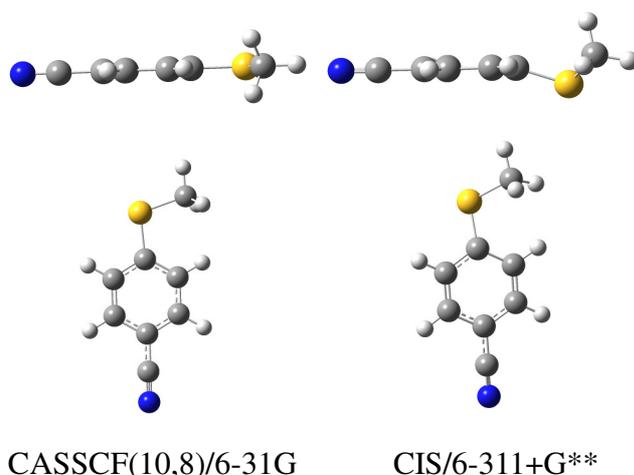


図 2. 量子化学計算による 4-MTBN の最安定構

観測された振電バンドを量子化学計算およびチオアニソール、*p*-シアノフェノール[3]の結果と比較検討し、帰属した。スペクトル中においていくつかの特徴的な振動構造が観測された。チオメチル基の面内変角振動モード 15 が 202 cm^{-1} に観測された。チオアニソールでは電子遷移に伴い $\angle\text{CSC}$ が変化するために、チオメチル基の面内変角振動モードが Franck-Condon 活性になると考えられている[1]。4-MTBN の場合も、 $\angle\text{CSC}$ の変化によりこのモードが活性になっていると考えられる。また、低波数領域に特徴的なバンドとして、チオメチル基の面外ねじれ振動が観測された。このモードは、対称性から偶数の量子数変化を伴う遷移のみが許容となり、倍音が 103 cm^{-1} に観測された。このバンドはチオアニソールでは 73 cm^{-1} に比較的強度をもって観測されている。一方、4-MTBN ではその強度は弱く、また大きく高波数シフトしていることが分かった。

発表では他の振動モードや電子状態についても議論する。

【参考文献】

- [1] 長坂茉莉子・磯崎輔・鈴木正・市村禎二郎、分子構造総合討論会(2005)東京.
- [2] R. Matsumoto, K. Sakeda, Y. Matsushita, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Mol. Struct.*, **735-736** (2006) 153.
- [3] W. Roth, P. Imhof, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3** (2001) 2806.