

1B08

超音速ジェット中におけるアリルフェニルエーテルの光 Claisen 転位反応初期過程

(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) は光を照射すると Claisen 転位反応を起こす。この反応では、分子が最低励起一重項状態に励起された後、前期解離による C-O 結合の均一開裂が起こり、溶媒かご中で反応して生成物を与えることが知られている。しかし、微視的な観点、すなわち、分子レベルでの異性体を区別した反応ダイナミクスについての研究はこれまでに行われていなかった。APE はアリロキシ基の配向の違いにより複数の異性体が存在すると予想され、構造の違いが反応ダイナミクスにも影響を及ぼすと考えられる。本研究では APE について超音速ジェット分光法を用いた実験を行い、異性体の構造とその反応ダイナミクスを調べることを目的とした^[1]。また、凝縮相における研究では、APE のベンゼン環に置換基を導入すると開裂の反応速度定数が変化することが報告されている^[2]。置換基を導入することにより、反応ダイナミクスがどのように変化するかを調べるために、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) と APE について超音速ジェット中でスペクトルを測定し、比較検討を行った。

【実験】試料の蒸気をキャリアガスに混入し、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、レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトル、分散蛍光 (DF) スペクトルを測定した。また、別の色素レーザーから発振させた光を pump 光として用いて 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。

【結果・考察】図 1(a)に APE の LIF 励起スペクトルを示す。また図 1(b)-(d)にそれぞれ 36313, 36389, 36421 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を示す。図 1(b)-(d)には、LIF 励起スペクトルに対応した蛍光ディップが観測された。よって、36313, 36389, 36421 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。APE の分子構造を調べるために、量子化学計算による構造最適化を行ったところ、アリロキシ基の配向の違いにより 5 つの異性体の存在が示唆された。DF スペクトルで観測されたバンドの振動数と振動数計算の結果を比較し、異性体の構造の帰属を行った。その結果、36313, 36389, 36421 cm⁻¹ のバンドは図 2 に示した conformer C, conformer B, conformer A にそれぞれ対応していることがわかった。図 1 の高波数領域に注目すると、LIF 励起スペクトルでは蛍光強度が非常に弱いにもかかわらず、ホールバーニングスペクトルでは深いディップが観測されている。これはこの領域で蛍光量子収率が著しく低下していることを示している。LIF 励起スペクトルで観測されたバンドについて蛍光寿命を測定したところ、余剰エネルギーが約 700 cm⁻¹ のあたりを境に急激に寿命が短くなることがわかった。これはこの領域から反応へのチャンネルが開き、C-O 結合の前期解離が起きているためであると考えられる。図 3(a)に ApTE の LIF 励起スペクトルを示す。また図 3(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 UV-UV ホールバーニングスペクトルを示す。APE と同様に 3 つの異性体の存在が確認された。その構造の帰属を行ったところ、ApTE で観測された異性体は APE の異性体とアリロキシ基の配向がよく似ていることがわかった。ApTE の分子構造を図 4 に示す。ApTE の LIF 励起スペクトル中の各バンドについて蛍光寿命を

測定したところ、APE と同様に余剰エネルギーが約 700 cm^{-1} を超えると急激に蛍光寿命が減少することがわかった。このことから、ApTE と APE では反応のエネルギー障壁はほとんど変わらないといえる。発表では、異性体間での反応性の違い及び APE・ApTE について反応性の違いを議論する。

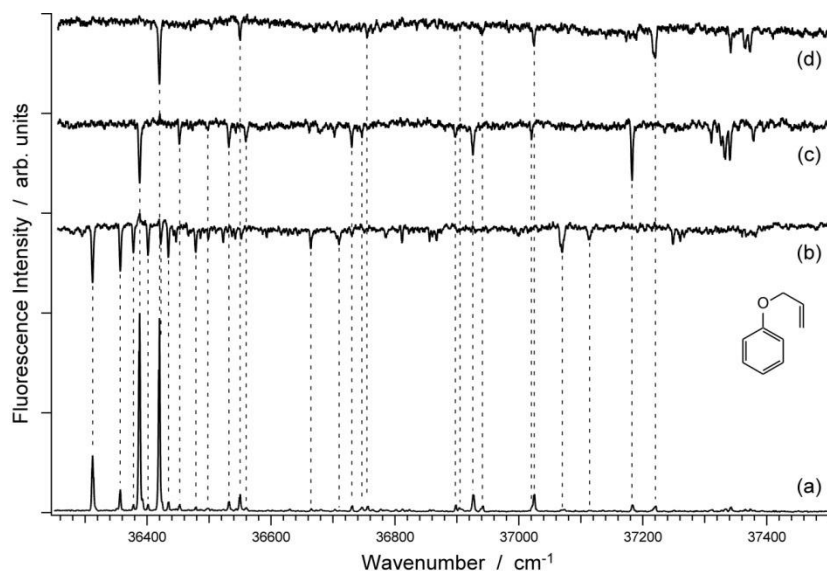


図 1. (a)APE の LIF 励起スペクトルと(b)36313, (c)36389, (d)36421 cm^{-1} のバンドをプローブして得られたホールバーニングスペクトル

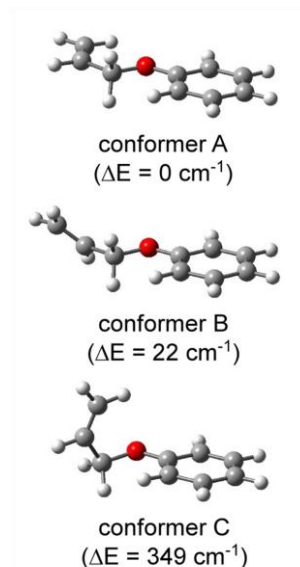


図 2. APE の観測された異性体の構造

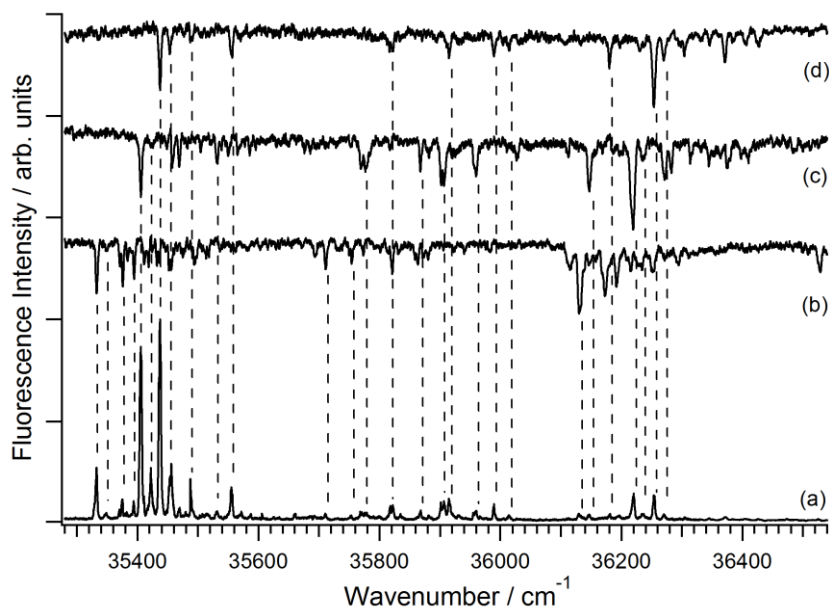


図 3. (a)ApTE の LIF 励起スペクトルと(b)35532, (c)35405, (d)35437 cm^{-1} のバンドをプローブして得られたホールバーニングスペクトル

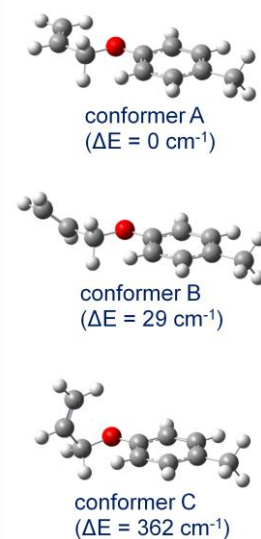


図 4. ApTE の観測された異性体の構造

References

- [1] T. Isozaki, T. Suzuki and T. Ichimura, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *449*, 63.
- [2] A. L. Pincock, J. A. Pincock and R. Stefanova, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9768.