

# 1 B12

## トランにフェニルエチニル基をつけると どのくらいねじれ難くなるのか？

(日大・工\*, 日大院・工\*\*) ○奥山 克彦\*, 阿部 康孝\*\*, 田中 誠一\*\*

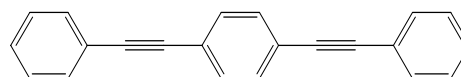
【序論】量子化学計算は分子科学ばかりでなく、生命科学や材料開発など多くの分野においても重要なツールになってきている。昨今の学術論文では計算だけを頼りにして書かれたものも多くあるし、計算結果をもとにした大規模なシミュレーションも行われている。

しかし、科学者ならば使っている値の精度について、常に気を留めながら研究を進めねばならない。誤差を含む値をいくつか使って得られた値は、さらに大きな誤差を生む。値の検証は必須である。出来ることならば、実験的に得られた値と比較することで、精度を確かめねばならない。

今回、我々は $\pi$ 電子共役の程度について、分光学的測定をもとに実験的に求めた。対象はポリフェニルエチニル化合物における三重結合-ベンゼン間の電子共役である。1984年、我々はトラン（ジフェニルアセチレン）のねじれ運動障壁を超音速分子流単一振電準位（SVL）励起蛍光分光法を用いて求めている。202  $\text{cm}^{-1}$ であった。その後、この論文は様々な分野でサイトされ、計算結果の検証に多く使われた。電子共役に関する定量値は、計算方法によるばらつきは大きい。今回の対象分子は、ひとつのフェニルエチニル基がトランの分子軸方向に結合した 1,4-ビス（フェニルエチニル）ベンゼンである。実験手法はトランと同じ超音速分子流SVL蛍光分光法である。昨年の本討論会において、この分子の蛍光励起スペクトルと2種類のねじれ運動（in-phaseとout-of-phase）による遷移の帰属について発表した（2007年1B15講演）。今回は、励起準位（4量子）をより高くしたSVL蛍光分光スペクトルを測定し、それをもとに基底状態のねじれ運動障壁を求め、トランと比べこの分子がどの程度ねじれ難くなっているのか、すなわち $\pi$ 電子共役がどの程度増減しているのか、実験的に求めたので報告する。

【結果と考察】フェニルエチニル基がひとつふえると、分子は中央のベンゼン環に対して両端のベンゼン環が同じ方向に回転する in-phase ねじれ運動と異なる方向に回転する out-of-phase ねじれ運動の2種類のねじれ運動をもつことになる。これらの運動は2量子振動数にしてそれぞれ 45  $\text{cm}^{-1}$ 、25  $\text{cm}^{-1}$ と異なる値をもつが、図1に示したように最大振幅の垂直ねじれ構造は同じであり、同一のねじれ障壁を示す。この値が $\pi$ 電子共役の程度を定量している。図2に最低励起一重項電子状態のそれぞれの運動の4量子準位を励起して得られたSVL蛍光分光スペクトルを示す。一見複雑な強度分布を見せながら、基底電子状態の16および18量子準位までプログレーションが現れている。また、高エネルギー側へ向かい、非調和性による振動数間隔の減少が明瞭に現れている。これらの準位の振動数が再現するよ

1,4-Bis(phenylethynyl)benzene



In Phase

$$\begin{aligned} B &= 0.5713 \text{ cm}^{-1} \\ V_2 &= 279 \text{ cm}^{-1} \\ V_4 &= -14 \text{ cm}^{-1} \\ V_6 &= 0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Out-of-Phase

$$\begin{aligned} B &= 0.1904 \text{ cm}^{-1} \\ V_2 &= 271 \text{ cm}^{-1} \\ V_4 &= -14 \text{ cm}^{-1} \\ V_6 &= 0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

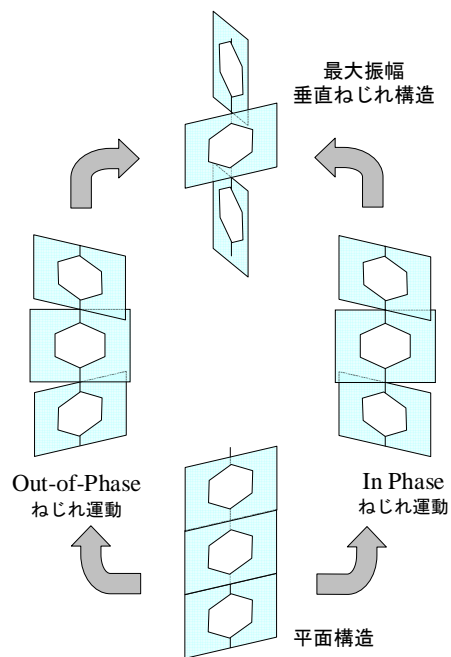


図1 ねじれ運動と最大振幅構造の関係

うに、ポテンシャルの2次元解析を行った。二つのねじれ運動は互いに独立性が高く、ポテンシヤ

$$V(\varphi) = \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\varphi) + \frac{V_4}{2}(1 - \cos 4\varphi) + \frac{V_6}{2}(1 - \cos 6\varphi)$$

ルエネルギー項は上式で表される。 $\varphi$ がねじれ角であり、 $V_2$ 、 $V_4$ 、 $V_6$ が未知定数である。運動エネル

$$T(\varphi) = -\frac{d}{d\varphi} B \frac{d}{d\varphi} - \frac{1}{4} \frac{d}{d\varphi} B \frac{d \ln g}{d\varphi} + \frac{1}{16} B \left( \frac{d \ln g}{d\varphi} \right)^2$$

ギー項はそれぞれ上式で表される。ここで  $B$  と  $g$  は、構造パラメータから求められる換算定数と  $G$  行列の行列式である。第二、第三項は擬ポテンシャル項と呼ばれ、運動エネルギー項に含まれる2回対称の座標依存項である。これらの項の寄与を差し引けば、ポテンシャル項は純粋に電子クーロン場のみを反映し、in-phase と out-of-phase 二つのねじれ運動障壁は等しくなる。この操作はいくつかの同位体分子を用いて共通の大振幅運動ポテンシャルを求める際と同じである。

第一項は通常回転定数項であるが、out-of-phase ねじれ運動の回転定数は、in-phase ねじれ運動の丁度3分の1になることが解析的に求められる。また、ベンゼン環は硬い構造をもっており、オルソ位水素の距離も十二分に離れているので、二つの回転定数はねじれ角の依存性はないと考えている。

以上のような考察のもと、求められたポテンシャルパラメータを図1の上、分子図の下に示した。二つのねじれ運動障壁は、互いに別々に求めたにもかかわらず極めてよい一致を見せている。障壁は  $275 \text{ cm}^{-1}$  程度ということになり、トランと比べ1.36倍ねじれ難くなっていることになる。

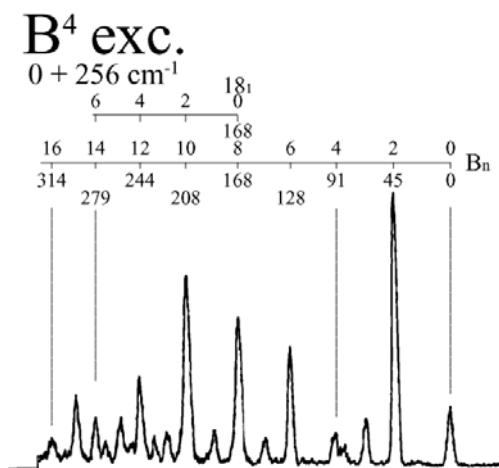
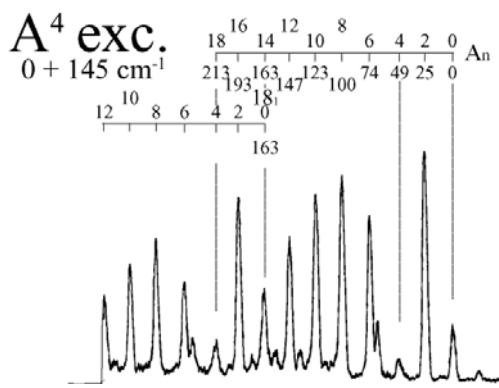


図2 out-of-phase (A) と in-phase (B) ねじれ運動の4量子準位励起 SVL 蛍光分光スペクトル

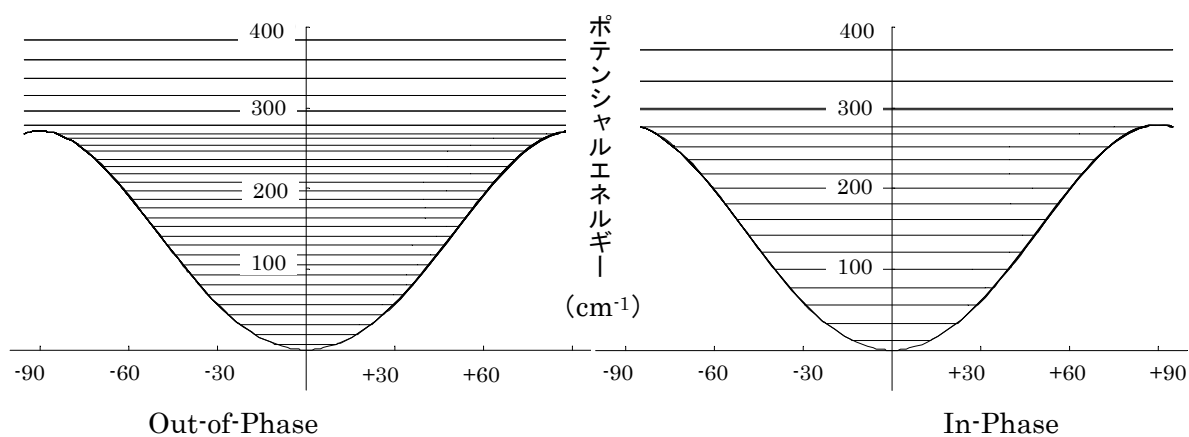


図3 二つのねじれ運動ポテンシャル