

電子励起エチニルトルエンのメチル基内部回転運動

(日大院・工*, 日大・工**) ○秋山 貴志*, 田中 誠一*, 奥山 克彦**

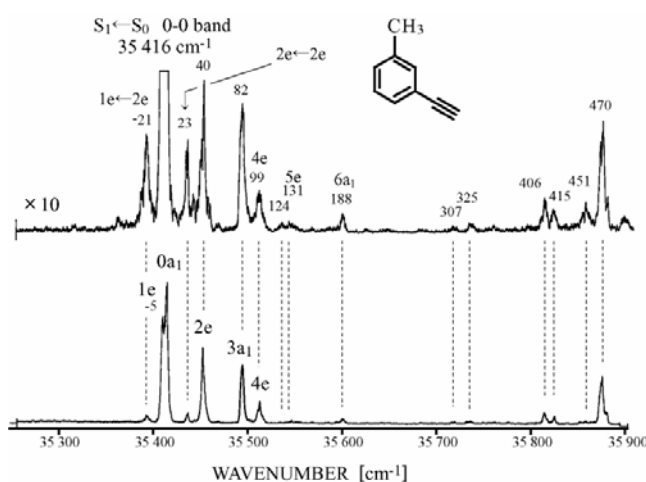
【序論】 従来、メチル基と芳香族骨格の間の電子的な相互作用は小さいと考えられてきた。これはメチル基が他の置換基と異なり、孤立電子対や π 電子をもたないためである。したがって、その内部回転運動は、メチル基のおかれた立体的環境のみを鋭敏に反映するものであると考えられてきた。さらに、構造がほとんど変わらない励起電子状態でも同様であると考えられてきた。しかし、1984年に奥山、三上、伊藤らにより光励起された単置換トルエン誘導体におけるメチル基内部回転運動の異常な振舞いが発見されて以来⁽¹⁾、光励起によるメチル基の配向の変化や内部回転障壁の著しい増減が報告され^{(2),(3)}、電子励起状態におけるベンゼン骨格との超共役効果が注目されてきた。さらに現在では程度の差はあるものの基底電子状態でも同様の超共役効果が見出されている。

励起電子状態において、*o*-体のトルエン誘導体では周期表の第二周期原子を含むFやOH、NH₂の場合は立体的障害がかなり大きいにも関わらず、ほとんど自由回転であることが見出された。その一方、立体的障害がかなり小さいと考えられる*m*-体の場合において、逆に束縛回転であることが見出された。また、炭素が含まれるものも同様に行われておりCH₃⁽⁴⁾、CH=CH₂⁽⁵⁾、およびC≡N⁽⁶⁾においては*o*-体も*m*-体も束縛回転であることが見出されている。

本研究では炭素原子を含み三重結合をもつエチニル基C≡CHがメチル基内部回転運動におよぼす影響について考察するため、超音速分子流レーザー分光法を用いて*o*-、*m*-、*p*-エチニルトルエンのS₀-S₁電子スペクトルを測定した。

【実験】 超音速分子流レーザー分光法を用いて蛍光励起スペクトルとSVL分散蛍光スペクトルの測定を行った。光源はYAGレーザーにより励起された色素レーザーを用いた。試料は和光純薬工業より購入し、常温で使用した。

【結果と考察】 *m*-エチニルトルエンのS₀-S₁蛍光励起スペクトルをFig. 1に示す。スペクトルには0-0 bandが35 416 cm⁻¹に観測されており、他にも低振動数領域に多数の振電遷移が現れている。メチル基内部回転運動に関わる振電遷移は、一般に300 cm⁻¹以下の領域に集中して現れる。したがって、-21、-5、23、40、82、99、124、131、188 cm⁻¹が候補としてあげられる。しかし、ここで候補にあげられた振電遷移の全てがメチル基内部回転に起因するものではない。先にトルエン誘導体の骨格に由来する振動を厳密に探し出し、次にそれらを除くことで適正なメチル基内部

Fig. 1 *m*-エチニルトルエンの蛍光励起スペクトル

回転運動の遷移を帰属する。まず、Gaussian98プログラムパッケージを用いて基準振動数計算を行い、全対称となる振動を求めた (Table 1)。 *m*-エチニルトルエンはCs群に属し、A'が全対称振動、A''が非

全対称である。この計算結果から、骨格振動は 167 cm^{-1} に現れると考えられるが、スペクトル上では観測されていない。よって、 300 cm^{-1} 以下に現れているものは全てメチル基内部回転に起因するものと考えられる。メチル基の部分対称性から、 a_1 、 a_2 、 e の3つの対称表現が考えられる。振動数の序列と振動数間隔から帰属を行ない、Fig. 1 中に示した。メチル基内部回転のポテンシャルは以下の式で表される。

$$V(\theta) = \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\theta) + \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\theta)$$

換算質量は構造パラメータから求め、シュレディンガー方程式をくみ上げ、観測された振動数を再現する固定値を求めることで、 V_3 と V_6 を求めた。その結果、励起電子状態におけるメチル基の運動は、障壁 90 cm^{-1} の束縛回転であると考えられる。また、ホットバンドで観測された S_0 状態の振動数間隔、 5 cm^{-1} と 21 cm^{-1} から基底状態では自由回転と考えられる。

次に *o*-エチニルトルエンの S_0 - S_1 蛍光励起スペクトルを Fig. 2 に示す。 $35\,444\text{ cm}^{-1}$ に 0-0 band が観測された。*o*-体でも同様に Gaussian98 を用いて基準振動数を計算し、結果を Table 1 に示した。この結果から 168 cm^{-1} が骨格振動と考えられる。これを除くと *m*-体もここに現れている遷移の殆どがメチル基内部回転によるものと考えられる。したがって、 -28 、 112 、 117 、 144 、 151 、 215 cm^{-1} が候補にあげられる。これらの結果からメチル基内部回転運動の帰属を行ない、Fig. 2 中に示した。しかし、スペクトル中ではメチル基内部回転特有の $2e$ は現れていなかった。また、観測された振動数間隔が調和振動子に近いことから、励起状態では束縛回転であると考えられる。

【参考文献】

- (1) K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.*, **89** 5617 (1985).
- (2) Z. Zhao, C. S. Parmenter, D. B. Moss, A. J. Bradley, E. W. Knight, K. G. Owens, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6362 (1992).
- (3) K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *Laser Chemistry*, **7**, 197 (1987).
- (4) Z. Rong, H. G. Kjaergaard *J. Phys. Chem.*, **106**, 6242(2002).
- (5) R. K. Sinha, B. Pradhan, B. P. Singh, T. Kundu, P. Biswas, T. Chakraborty, *J. Chem. Phys.*, **124**, 144316 (2006).
- (6) K. Suzuki, S. Ishiuchi, M. Sakai, M. Fujii, *J. Electron Spectrosc. Relat. Pheno.*, **142**, 215.(2005).

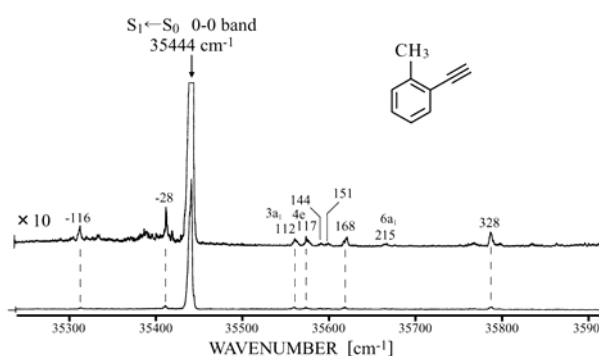


Fig. 2 *o*-エチニルトルエンの蛍光励起スペクトル

Table 1 骨格振動の振動数計算

<i>o</i> -体		<i>m</i> -体	
振動数 (cm^{-1})	対称性	振動数 (cm^{-1})	対称性
156	A''	124	A''
167	A'	145	A''
237	A''	168	A'
370	A'		