

1,2-, 1,3-及び1,4-ベンゼンジカルボキシアルデヒドの 回転異性体のマトリクス分離赤外分光

(広島大院理¹⁾・広島大院総合科学²⁾) 大野啓一¹⁾・伊藤隆夫²⁾

【序】ベンゼンジカルボキシアルデヒド(BCA)には三つの構造異性体(1,2-, 1,3-, 1,4-BCA)が存在するが、このうち1,2-と1,3- BCAにはそれぞれに三つの回転異性体が(図1)、1,4-BCAには二つの回転異性体が存在する。これらの分子の赤外吸収スペクトルを低温 Ar マトリクス中で測定し、UV 照射により各回転異性体の赤外吸収帯を分離同定し、各赤外吸収帯を密度汎関数法(DFT)による振動計算から帰属した。紫外線照射前後の赤外吸収帯の強度変化から、1,3- BCAの三つの回転異性体の基底状態でのエネルギー差 E を決定し、DFT 計算結果と比較した。1,2-BCAの分子内水素結合と分子間相互作用を自然結合軌道解析 NBO に基づいて議論し、この分子のUV照射による光化学生成物を赤外吸収から同定した。

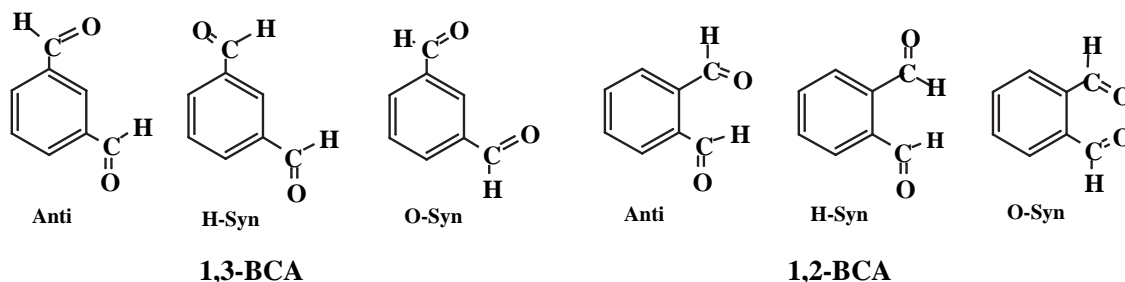


図1 Three rotational isomers of 1,2- and 1,3- BCA.

【実験と計算】赤外測定はMCT検知器付きのJASCO FT/IR-615分光器により行い、試料はArガスを希釈し、15Kに冷却したCsI板に吹付た。異性体の分布比は吹付直前の温度294Kでの比と仮定した。DFT計算はB3LYP/6-311++G(3df,2pd)の水準で行った。

【結果と考察】1,2-, 1,3-, 1,4-BCAの赤外吸収スペクトルを低温Arマトリクス中で測定し、UV照射により3種または2種の回転異性体の赤外吸収帯を分離した。DFTによる振動計算結果との比較から、分離したの回転異性体の600~3000 cm^{-1} 領域の赤外吸収帯の帰属を行った。

図2に1,3-BCAを例として示したように、計算した赤外スペクトルは分離した実測したスペクトルと非常に良く一致している。UV照射前後の赤外吸収帯強度 A から例えば二つの回転異性体の存在比 N_s/N_a を次式から決定した。

$$N_s/N_a = (A_{a'} - A_a) / (A_{s'} - A_s) \times A_s/A_{a'} \quad (1)$$

ここで ' と “ はそれぞれUV照射前と後の試料を意味し、aとsはantiとsynを示す。試料吹き付け直前の温度(294K)での N_s/N_a の値から、基底状態におけるエネルギー差 E を求めた。DFT計算から求めた E と赤外吸収の差パターンに基づいて、回転異性体の帰属を行った。

その結果、1,2-BCAではantiがH-syn異性体よりも580 cm^{-1} (435)安定で、1,3-BCAではanti-H-synとanti-O-synの E がそれぞれ20 cm^{-1} (28)と480 cm^{-1} (309)、1,4-BCAではanti-synの E が50 cm^{-1} (17)であることが示された。ここで、 E のDFT計算値は()内に示した。

これらの分子では2700~2900 cm^{-1} 領域でフェルミ分裂が観測された。また、1,2-BCAのH-syn異性体ではC-H...O=Cの分子内水素結合によりC-H伸縮バンドが高波数に移動することが

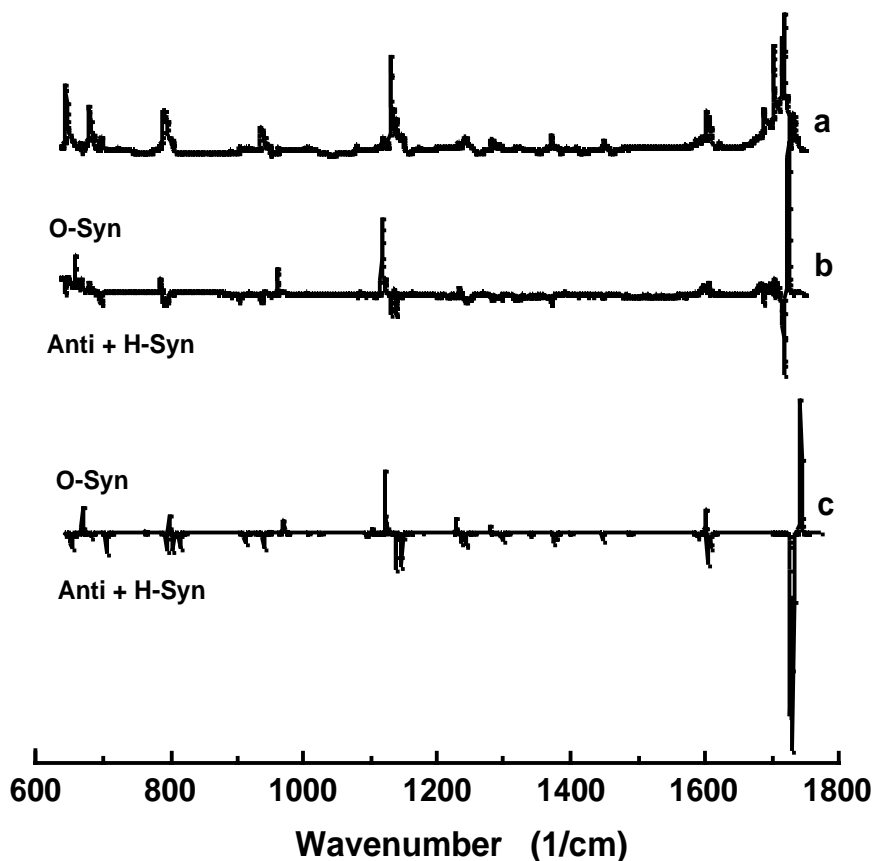


図 2 IR absorption spectra of 1.3-BCA: a, measured spectrum; b, measured difference spectrum; c, calculated difference spectrum.

分った。1.2-BCA の分子内水素結合と分子間相互作用を自然結合軌道解析 NBO に基づいて議論した。

また、1.2-BCA では UV 照射により光化学反応と -CHO 基の回転が同時に起こっていることが赤外吸収測定から示された。UV 照射により生ずる 1.2-BCA の 5 種の光化学反応生成物と反応経路を、測定した赤外吸収差スペクトルと DFT 計算結果から同定した。

【文献】 K. Ohno and T. Itoh. *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 7048.