

2P010

o-、*m*-エチニルトルエンにおけるメチル基内部回転ポテンシャルの解析

(日大院・工* 日大・工**) ○田中 誠一*、奥山 克彦**

【序論】1984年に奥山、三上、伊藤らによって電子励起状態の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著しい障壁変化が報告された。それ以来、様々なトルエン誘導体について研究が行なわれ、この特異な振る舞いは広く知られるようになった。また一方で、「メチル基内部回転運動は、どのような要因で障壁が発生するのか？」という点も注目され、実測あるいは量子化学計算、双方の観点からアプローチが試みられてきた。2001年には早稲田大学の川合、中井らが量子化学計算の結果をもとに、ベンゼン環の π 電子軌道とメチル基CH結合の σ^* 軌道の間での超共役効果を報告している。この中で彼らは、メチル基内部回転運動の障壁値の電子励起による増減が、置換基の電子的効果の強弱、すなわち Hammett 置換基定数との相関があることを見出し、報告している⁽¹⁾。しかし、相関性を求める過程で、すでに Hollas らが報告していたビニル基⁽²⁾の実測値を考慮しておらず、また本来立体障害の影響を受けるため Hammett 定数を適応するのは不適切である *o*-体にも導入していた。

一方、我々は2008年の分子科学討論会で *o*-、*m*-エチニルトルエンの超音速分子流中の電子スペクトルを報告している⁽³⁾。このような背景から、今回これらのスペクトルの解析を進め、実測にもとづいたメチル基内部回転運動ポテンシャルを求めることで、Hammett 定数との相関性を調べた。その結果、*m*-トルエン誘導体では多重結合性炭素を含む置換基であるビニル基(-CH=CH₂)、エチニル基(-C≡CH)、シアノ基(-C≡N)の間で、川合らの報告していた相関直線とは別の新たな直線関係を見出すことができたので報告する。

【結果と考察】Fig. 1に *o*-、*m*-エチニルトルエンの超音速分子流中の蛍光励起スペクトルを示す。上が *o*-体、下が *m*-体である。また、ここで現われた振電準位に対し、単一振電準位(SVL)分散蛍光スペクトルも観測し、それぞれのスペクトルの振動数をもとに S₀、S₁ 両ポテンシャル解析を行った。Fig. 1に示したように、メチル基内部回転運動の序列と強度分布から *o*-体では 0-0 band が 0a₁ と 1e 準位への遷移、+112 cm⁻¹ は 3a₁、+127 は 4e、+215 は 6a₁ と帰属された。*m*-体についても 0-0 band は 0a₁、-4 は 1e、+40 cm⁻¹ は 2e、+82 は 3a₁、+99 は 4e、+188 は 6a₁ と帰属された。また、-21 cm⁻¹ と +23 cm⁻¹ に S₀ 状態 2e 準位からの Hot band 遷移が観測されている。

次に、これらの帰属をもとに求めた *m*-体の

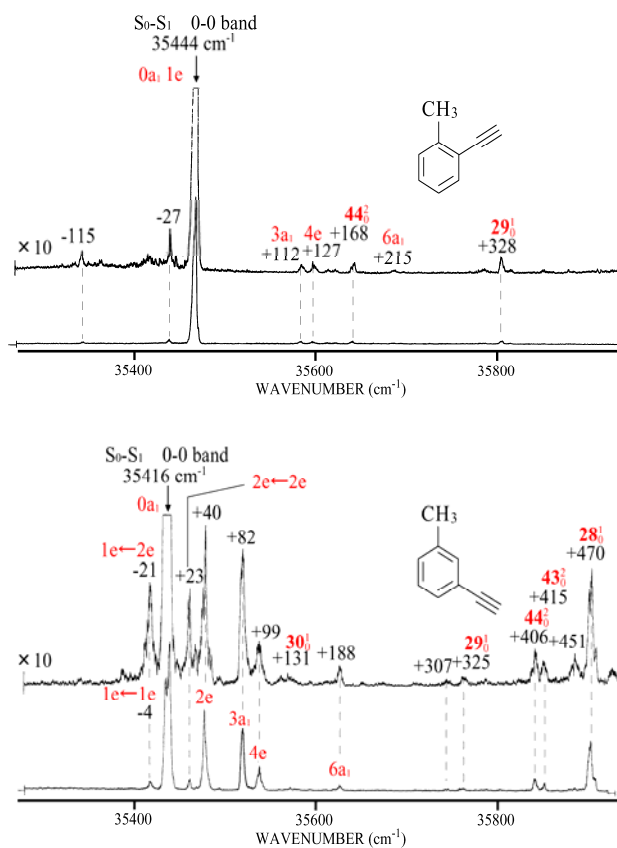


Fig. 1 蛍光励起スペクトル

メチル基内部回転運動ポテンシャルを Fig. 2 に示す。上が S_1 状態、下が S_0 状態で縦軸はエネルギー、横軸はメチル基 CH 結合とベンゼン環骨格平面のなす角である。 S_1 状態では 1e が 1.0、2e は 44.9、 $3a_1$ は 81.9、4e は 104.0 cm^{-1} となっている。 S_0 状態についても 1e が 4.5、2e は 23.5、 $3a_1$ は 50.2、4e は 85.6、5e は 133.0、 $6a_1$ は 104.0 cm^{-1} となっている。また全体的な曲線に注目すると S_0 状態では 0° 配向だったメチル基が S_1 状態で 60° 配向になっており、障壁値は 21 cm^{-1} から 101 cm^{-1} と約 5 倍に増加していることがわかる。したがって m -体は S_0 状態ではほぼ自由回転、 S_1 状態では束縛回転であるといえる。これに対して o -体は先の Fig. 1 に示したようにメチル基内部回転運動に関わる振電遷移が活発に現われていない。また観測された準位も多くないことから、正確なポテンシャル評価は困難であった。観測振動数から両状態ともに障壁は 160 cm^{-1} 程度と見積もることができ、束縛されていると考えられる。また電子励起による配向変化もないと考えられる。

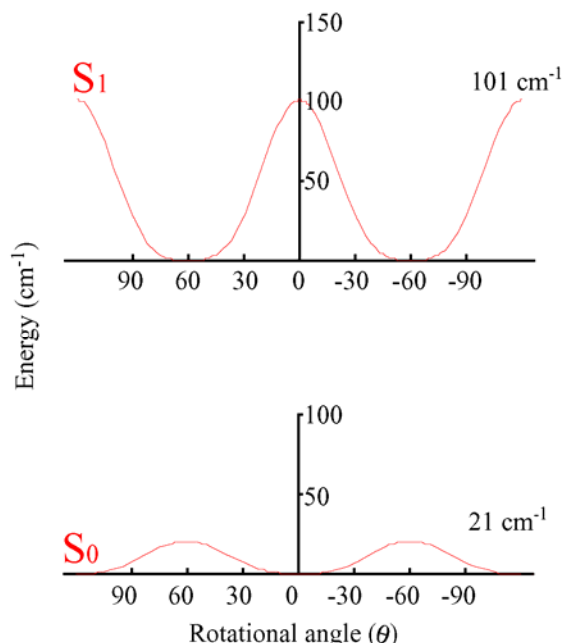


Fig. 2 m -体の内部回転ポテンシャル

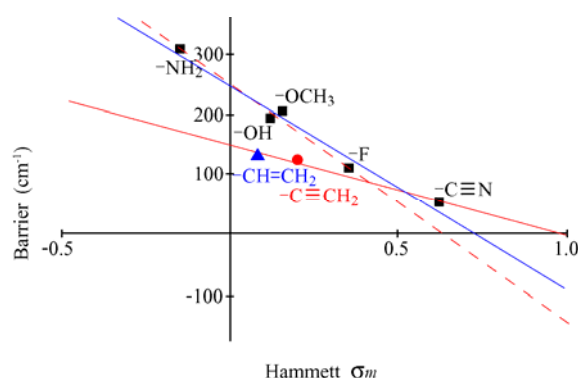


Fig. 3 Hammett 定数と障壁値の相関

Fig. 2 で求められた m -体の内部回転運動ポテンシャルの結果をもとに、エチニル基の Hammett 定数と障壁変化値をプロットした相関関係を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。図中青三角で示した点は川合らの報告した相関直線に含まれていなかった

Hollas らの観測したビニル基の値、赤丸で示した点が今回我々の求めた m -エチニルトルエンの実測値で、赤線が新たに見出された相関直線となる。一方、青線が中井、川合らの見出した相関直線となる。全体に注目するとビニル基とエチニル基の 2 つの置換基は、Hammett 定数が近い水酸基とメトキシ基に比べ障壁変化値が小さく、青色の相関直線から明らかに外れていることがわかる。特にビニル基の変化値は、Hammett 定数がほとんど同じである水酸基の約半分程度と極端に一致していない。一方で多重結合性炭素を含む置換基を別の相関直線、すなわち赤線上に存在すると考えれば、全てのプロットが満たされる。さらに我々はシアノ基を除いた場合、赤色点線で示すように、アミノ基、水酸基、メトキシ基、フッ素の各プロットに対して、これまでより明確な直線関係を示すことも見出した。これらの事実から電子励起によるメチル基内部回転運動の障壁変化と Hammett 定数の相関関係は川合らの報告した 1 種類だけでなく、多重結合性炭素を含む置換基では異なる相関関係が存在と考えられる。

【参考文献】

- (1) M. Kawai and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **273**, (2001) 191-196.
- (2) J. M. Hollas and P. F. Taday, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, **87**(22), (1991) 3585-3593.
- (3) 秋山 貴志、田中 誠一、奥山 克彦 2008 年 分子科学討論会 2P045.