

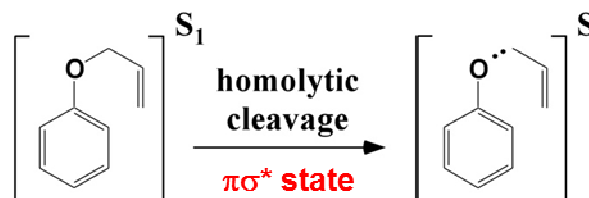
2P009

超音速ジェット分光法によるアリル-*p*-トリルエーテルの構造と メチル基内部回転ポテンシャル

(¹東工大院理工, ²青山学院大理工) ○市村 禎二郎¹, 磯崎 輔², 鈴木 正²

【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。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い。APE では、アリロキシ基の配向の違いにより複数の異性体が可能であり、配座異性体の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、ジェット冷却した APE について電子スペクトルを測定し、配座異性体の構造とその反応ダイナミクスを解明することを目的とした。¹ また、凝縮相における研究では、APE のベンゼン環部位に置換基を導入すると開裂の反応速度係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 のパラ位をメチル基で置換したアリル-*p*-トリルエーテル(ApTE)についても電子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して超音速ジェットを得た。励起光源として、Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波(270-285 nm)を用いた。ノズル下流においてレーザー光を照射し、蛍光を光電子増倍管で検出することによりレーザー誘起蛍光(LIF)励起、UV-UV ホールバーニング、単一振電準位蛍光(SVLF)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 に APE の LIF 励起スペクトルと UV-UV ホールバーニングスペクトルを示す。図 1(b)-(d)では、LIF 励起スペクトルで観測されたバンドに対応する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性体の 0-0 バンドと帰属した。異性体の分子構造を調べるために、量子化学計算により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 個の異性体の存在が示唆された。SVLF スペクトルで観測されたバンドと振動数計算の結果を比較し、異性体の分子構造の帰属を行った。その結果、36313, 36389, 36421 cm⁻¹ のバンドは異性体 C, B, A にそれぞれ対応していることがわかった(図 2)。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とがわかる。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 以上のバンドでは急激に寿命が短くなっていることがわかった。この領域で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にApTEのLIF励起スペクトルとUV-UVホールバーニングスペクトルを示す。APEと同様に3個の異性体の存在が確認された。分子構造の帰属をしたところ、観測された異性体についてアリロキシ基の配向はAPEと同じであった。蛍光寿命の測定を行ったところ、APEと同様に、余剰エネルギーが約 700 cm^{-1} 以上のバンドでは急激に蛍光寿命が減少することがわかった。以上の結果から、ApTEとAPEでは反応のエネルギー障壁はほぼ同じであると考えられる。発表では、APEとApTEについて異性体間での反応性の違い、及びApTEのメチル基内部回転についても議論する。

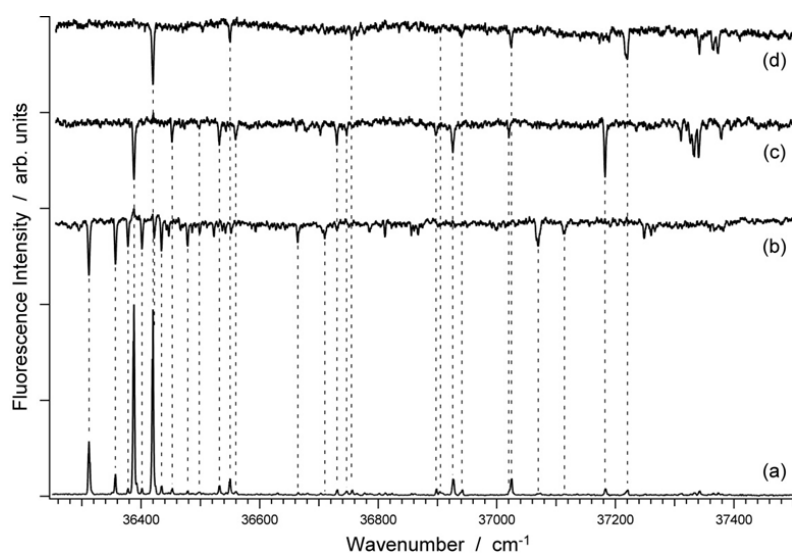


図1. APEの、(a)LIF励起スペクトルと(b)36313、(c)36389、(d)36421 cm^{-1} のバンドをプローブして測定したホールバーニングスペクトル

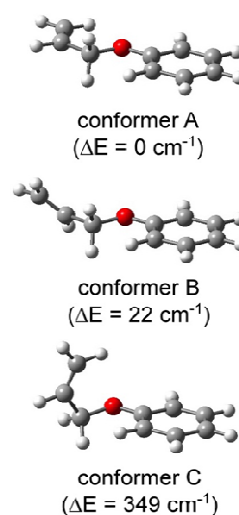


図2. APEで観測された配座異性体の構造

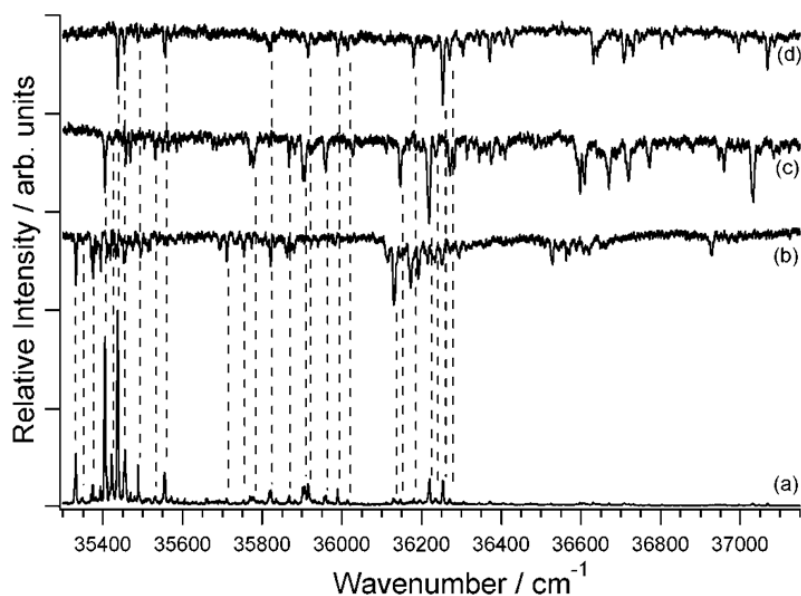


図3. ApTEの、(a)LIF励起スペクトルと(b)35332、(c)35405、(d)35437 cm^{-1} のバンドをプローブして測定したホールバーニングスペクトル

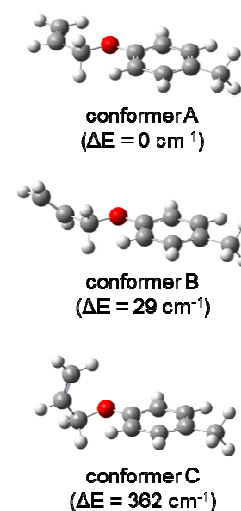


図4. ApTEで観測された配座異性体の構造

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.