

## 1A02

スマネンの超音速ジェット中高分解能スペクトル  
(京都大学\*、分子科学研究所\*\*) ○川畑愛\*, 国重沙知\*, 鹿取俊治\*, 馬場正昭\* 山中  
孝弥\*\* 東林修平\*\* 櫻井英博\*\*

The High Resolution Spectrum of Sumanene in Supersonic Jet  
(Kyoto Univ.\*, Institute of Molecular Science\*\*) ○Megumi Kawabata \*, Sachi  
Kunishige\*, Toshiharu Katori\*, Masaaki Baba\* Takaya Yamanaka\*\* Syuhei Higashida\*\*  
Hidehiro Sakurai\*\*

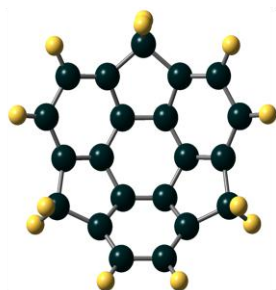
### 【序論】

近年物理化学、有機化学の分野でバッキーボウルというフラレンの一部を切り取ったような構造を持った多環芳香族炭化水素(PAHs)が注目を集めている。バッキーボウルはお椀のような構造を取るため、分子内のフェニル環による $\pi$ 結合が分子の形に添ってお椀状に歪んでおり、これにより、平面PAHsには見られないお椀効果が期待されている。

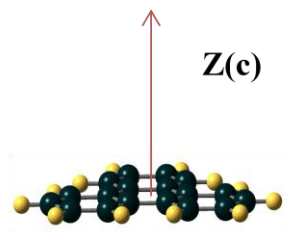
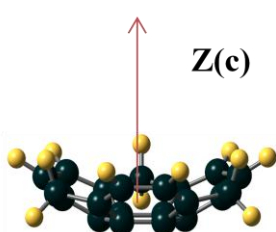
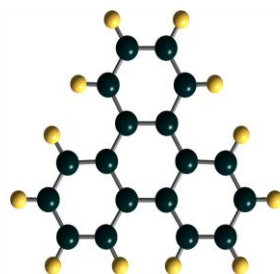
スマネンは代表的なバッキーボウルの一つで、外部に3つのベンジル基を持っており、バッキーボウルの中でも誘導化の多様性の期待できる分子として有機化学では注目されている。しかし同時にその不安定性のために合成が難しく、バッキーボウルとして同様に代表的なコラヌレンが1966年に人工合成されたのに対し、スマネンが初めて合成されたのは2003年であり、詳細な研究はまだ進んでいないのが現状である。

また、スマネンのような3回転軸を持つ平面のPAHsの例としてトリフェニレンが挙げら

(a) Sumanene



(b) Triphenylene



れる。トリフェニレンは  $D_{3h}$  点群に属し、平面内の2つの軸を定義することが不可能な分子である。そしてHOMOとLUMOがどちらも二次既約表現  $E''$  で表され、複雑な電子構造を取り、 $\pi\pi^*$ 遷移が許されるのは  ${}^1E' \leftarrow {}^1A'_1$  のみである。一方、スマネンは  $S_1 \leftarrow S_0$  での遷移において全対称での遷移が許容であり、これはお椀型の構造を持ち、 $C_{3v}$  構造を持ったために許容となったともいえる。

今回の実験ではスマネンのお椀効果による特徴を検証するため、スマネン、トリフェニレンを超音速ジェットによる高分解能スペクトルで測定し、両者を比較、考察した。

### 【実験】

スマネンはノルボルナジエンから四面体  $sp^3$  炭素の酸化芳香族化を行い、合成したものを使用し、トリフェニレン- $h_{12}$ 、トリフェニレン- $d_{12}$  は既製品(Aldrich 98%、CDN ISOTOPES

98.4%)を使用した。これらの固形サンプルを気化させたものを He(99.9%、2 atm)と混合してパルスノズル高真空チャンバーに広げ、超音速ジェットを作り、これをパルスレーザーに当てて分子を励起させた。この励起分子からの蛍光を光電子倍增管(Hamamatsu R928)に集中させ、流速出力をプリアンプ(Standard Research SR240)を使用して拡大し、この蛍光強度の信号をボックスカー積分器(Standard Research SR250)を用いて求め、レーザー光波長との変化を蛍光励起スペクトルとして求めた。このときのレーザー光波長は特定の振電バンドに合わせ、旋律性の色素レーザー(Lambda Physik LPD3000  $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , Exalite 348)を光源として、340-380 nm のエキシマレーザー(Coherent, Complex Pro 110,  $\Delta t = 5 \text{ ns}$ , 308 nm, 200 mJ)と光パラメーター増幅器(Lambda Physik, Scanmate-OPPO,  $\Delta E = 0.1 \text{ cm}^{-1}$ , DCM)による同調色素レーザーで出力した。レーザー光の波長は水銀ランプと単色光器で測定したところ、 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  程度だった。

### 【結果と考察】

この実験で得られたスペクトルからそれぞれの分子の  $S_1$  状態を識別するために GAUSSIAN 09による励起状態の理論計算を行った。トリフェニレン、スマネンの構造最適化を行い、TDDFT(B3LYP)/6-31G で導出した結果をもとにそれぞれのスペクトルを帰属した。

トリフェニレンの  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移は主に  $E'' \leftarrow E''$  で表現され、この直積と  $D_{3h}$  の指標から許容の振動遷移を考慮すると許容となる  $S_0$  状態からの遷移は  ${}^1E' \leftarrow {}^1A_1$  のみである。スペクトルには実際に  $e'$  振動に帰属されるものと、 $e'$  とベンゼンに見られるものと類似している  $a_1$  振動とのコンビネーションだと思われる振動遷移が見られた。また、 $h_{12}$  と  $d_{12}$  の振動バンドを比較すると、低エネルギー領域の突出したバンドは5~20% 程度の減少が見られた。

一方スマネンの遷移は  $E \leftarrow E$  で表現され、同様に  $C_{3v}$  の指標と合わせると  ${}^1E \leftarrow {}^1A_1$  と  ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$  が許容となり、 $a_1$ ,  $e$  もしくはそれらのコンビネーションに帰属されるバンドが見つかっている。また、 $a_2$  と  $e$  のコンビネーションバンドも観測することができた。

また、 $0_0^0$  バンド吸収が見えたものの他の振電バンドより弱く観測されたが、これは  $E$  電子状態による振電相互作用を受けているからだと考えられる。しかしこのバンドはトリフェニレンにみられない  $c$  軸に沿った面外遷移モーメントを示している。このことからスマネンのお椀構造による特徴を見ることができる。また、トリフェニレンよりもバンドが集中したが、これはトリフェニレンよりも対称性が低くなったためであると考えられる。さらに帰属されたバンドの中で特に強度の強い基準振動を見てみると、スマネンの中心のフェニル環の位置が伸縮したり、大きく変わる振動が見られた。これはスマネンのお椀型の構造骨格を大きくゆがませる可能性が高い構造であり、スマネンの大きな特徴の一つだといえる。

今回の実験により、スマネンの基準振動の帰属を行い、スマネンの性質への知見を深めることができた。今後さらに詳細な研究を行い、バッキーボウル分子の性質を明らかにしていきたい。

i

---

<sup>i</sup> Sachi Kunishige, Megumi Kawabata, Masaaki Baba, Takaya Yamanaka, Yuki Morita, Shuhei