

(トリフルオロメキシ)ベンゼン誘導体の電子スペクトル：
回轉異性体の同定と特異的な振電構造

(青山学院大・理工) ○磯崎 輔, 安田 遼一, 鈴木 正

Electronic spectra of (trifluoromethoxy)benzene derivatives: An identification of
rotational isomer and anomalous vibronic structures

(Aoyama Gakuin Univ.) Tasuku Isozaki, Ryoichi Yasuda, Tadashi Suzuki

【序】

ベンゼン環に OCH₃ 基を置換したアニソールは S₀, S₁ 状態共に, *planar* 体が唯一の安定構造であることが知られている. 一方, OCF₃ 基を置換した(トリフルオロメキシ)ベンゼン(TFMB)は *perpendicular* 体が最安定構造であると示唆されている(図 1). これまでに, マトリックス単離赤外分光法, マイクロ波分光法, 気相電子線回折や理論計算による研究が行われてきた.

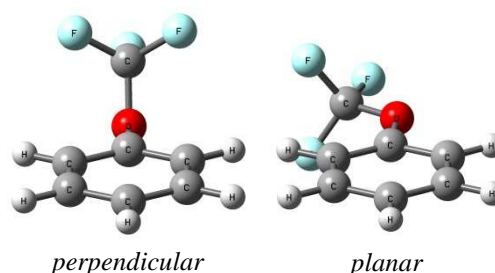


図 1. TFMB の分子構造.

perpendicular 体の存在に加えて, 平面構造である *planar* 体も共存する可能性が報告されているが, 最安定構造及び回轉異性体の存在比について現在でも議論が続いている.

我々は, 分光学的見地から回轉異性体の分子構造を明らかにするため, ジェット冷却した TFMB の電子スペクトルを測定した[1]. TFMB の単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを振動数計算結果と比較したところ, よい一致を示したのは *perpendicular* 体であった. したがって, 観測された異性体は *perpendicular* 体であると帰属された. しかし, *planar* 体の振動数との違いはわずかであり, 量子化学計算による振動数の比較のみからでは *perpendicular/planar* 体の帰属に曖昧さが残ってしまう. 本研究では, TFMB に配向性を持つ置換基を導入し, その分子における回轉異性体の存在比を評価することで OCF₃ 基の配座が明らかになると考えた. TFMB の *p*-位に OH 基を置換した *p*-(トリフルオロメキシ)フェノール(TFMP)について, 超音速ジェット中で電子スペクトルの測定を行った.

【実験】

試料をキャリアガス(Ar または Ne)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. 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を, ジェット流に対して垂直方向から照射した. 励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し, 蛍光励起(FE)スペクトル, SVLF スペクトルを測定した. 量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った.

【結果と考察】

図 2 に TFMP の FE スペクトルを示す. 36022, 36826 cm⁻¹ に強度の大きいバンドが観測された. 36022 cm⁻¹ より低波数領域ではバンドは観測されなかった. 36022, 36826 cm⁻¹ のバンドを励起して SVLF スペクトルを測定した(図 3). いずれのスペクトルでも励起波長での信号強度は弱く, ブロードな発光が観測された. これは, 電子励起状態の振動準位へ遷移した後に起こる, 分子内振動エネルギー再分配(IVR)が原因と考えられる. IVR が観測されたことから, 36022, 36826 cm⁻¹ のバンドは

0-0 バンドではない。SVLF スペクトルの解析から、 36022 , 36826 cm^{-1} のバンドは C-C-C 面内変角振動モード 12_0^1 , 12_0^2 とそれぞれ帰属された。つまり、これらのバンドは同一の分子種に由来することがわかった。

以上の結果から、TFMB 誘導体における OCF_3 基の配座について考察を行う。TFMP において OCF_3 基の安定配座が *planar* 体であれば、*p*-位の OH 基の配向の違いにより *cis*, *trans* 体由来するバンドが同程度の強度で観測されるはずである。一方、安定配座が *perpendicular* 体であれば、FE スペクトルには 1 種類の異性体みのバンドが観測されるはずである。TFMP の FE スペクトルでは 1 種類の異性体みのバンドが観測されたことから、 OCF_3 基の安定配座は *perpendicular* 体であると結論できる。つまり、TFMB においても *perpendicular* 体が最安定構造であると考えられる。

TFMP の電子スペクトルでは、通常の芳香族分子では見られない振電構造が観測された。以下のことが挙げられる。(i) 十数 cm^{-1} 間隔の低波数振動プログレッションが観測された、(ii) TFMB では観測された 0-0 バンドが、TFMP では観測されなかった。(i) について、アニソールではこのような低波数振動プログレッションは観測されない。これらの低波数振動プログレッションは CF_3 基の内部回転モードと帰属された。(ii) について、気相中における TFMP の吸収、蛍光励起スペクトルの測定から、0-0 バンドは吸収強度を持たないことがわかった。(i), (ii) の結果はいずれも、電子励起前後における平衡構造の違いが大きく関与しているものと考えられる。このように、TFMB 誘導体の電子スペクトルでは特異的な振電構造が観測され、 OCF_3 基を置換した分子に特徴的な現象として非常に興味深い。

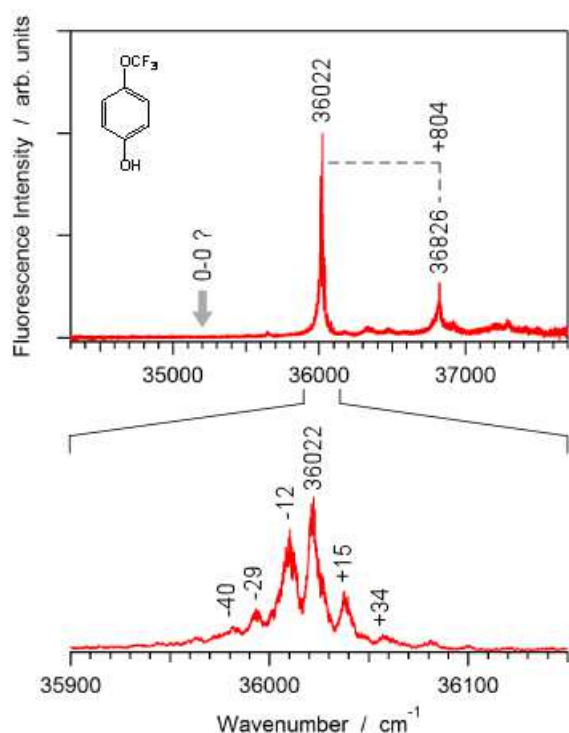


図 2. ジェット冷却した TFMP の FE スペクトル。

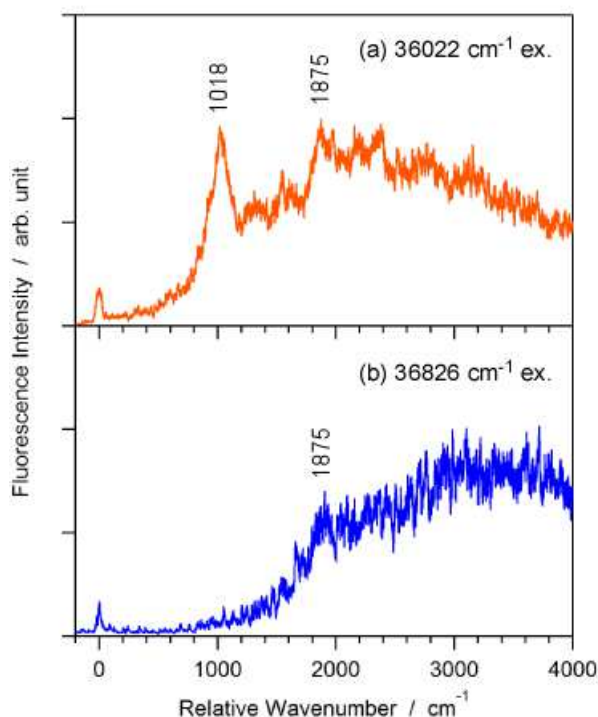


図 3. TFMP の (a) 36022 cm^{-1} , (b) 36826 cm^{-1} 励起による SVLF スペクトル。

Ref. [1] 磯崎 輔, 大砂直矢, 鈴木 正, “ジェット冷却したトリフルオロメキシベンゼンの蛍光スペクトルと CF_3 基内部回転”, 第 6 回分子科学討論会 2P002, (2012) 東京。