

1P021

*p*-(トリフルオロメトキシ)フェノールと  
*p*-(トリフルオトメトキシ)アニソールの超音速ジェット分光  
— OCF<sub>3</sub> 基の配座と振電構造の特異性—

(青山学院大・院理工) ○安田 遼一, 磯崎 輔, 鈴木 正

Supersonic jet laser spectroscopy of  
*p*-(trifluoromethoxy)phenol and *p*-(trifluoromethoxy)anisole  
— Conformation of OCF<sub>3</sub> group and anomalous vibronic structures —  
(Aoyama Gakuin Univ.) ○Ryoichi Yasuda, Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

【序】

(トリフルオロメトキシ)ベンゼン (TFMB, Fig. 1) の最安定構造は、ベンゼン環平面に対して OCF<sub>3</sub> 基が垂直に配座した *perpendicular* 体であると示唆されている。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。*perpendicular* 体の存在に加えて平面構造である *planar* 体が共存する可能性も報告されており、TFMB の最安定構造及び回転異性体の存在比について現在でも議論が続いている。

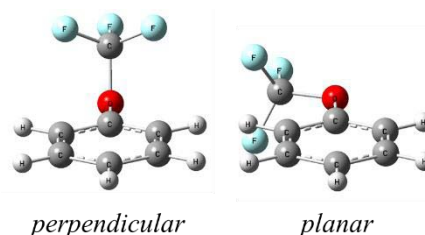


Fig. 1 TFMB の分子構造.

我々は、紫外・可視領域における分光学的知見から回転異性体の分子構造を明らかにするために、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) スペクトルを量子化学計算による振動数解析結果と比較したところ、よりよい一致を示したのは *perpendicular* 体であった。したがって、観測された異性体を *perpendicular* 体であると帰属した。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る。本研究では、TFMB の *p*-位に配向を持つ置換基を導入し、その分子の構造を調べることによって OCF<sub>3</sub> 基の配座を明らかにする。TFMB に OH 基を置換した *p*-(トリフルオロメトキシ)フェノール (TFMP)、OCH<sub>3</sub> 基を置換した *p*-(トリフルオロメトキシ)アニソール (TFMA) 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。Nd<sup>3+</sup>: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】

Fig. 2 に TFMP と TFMA の FE スペクトルを示す。TFMP では 36022, 36826 cm<sup>-1</sup>、TFMA では 36009, 36821 cm<sup>-1</sup> に強度の大きいバンドが観測された。36022 cm<sup>-1</sup> (TFMP)、36009 cm<sup>-1</sup> (TFMA) より低波数領域にバンドは観測されなかった。TFMP と TFMA の FE スペクトルは振電構造が似ており、*p*-位に導入した置換基 (OH, OCH<sub>3</sub>) の違いによる影響は小さいと考えられる。36022, 36826 cm<sup>-1</sup> (TFMP)、36009, 36821 cm<sup>-1</sup> (TFMA) の各バンドを励起して SVLF スペクトルを測定した。

Fig. 3 に TFMP と TFMA の SVLF スペクトルを示す。いずれのスペクトルでもブロードな発光が観測され、励起波長での信号強度は弱かった。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、これらのバンドは 0-0 バンドではない。36022  $\text{cm}^{-1}$  (TFMP) , 36009  $\text{cm}^{-1}$  (TFMA) のバンドを C-C-C 面内変角振動モード  $12_0^1$ 、36826  $\text{cm}^{-1}$  (TFMP) , 36821  $\text{cm}^{-1}$  (TFMA) のバンドはその倍音  $12_0^2$  と帰属した。つまり、TFMP, TFMA の FE スペクトルで観測されたバンドは同一の分子種に由来していることが分かった。

以上の結果から、TFMB 誘導体における  $\text{OCF}_3$  基の配座について考察を行う。TFMB 誘導体において  $\text{OCF}_3$  基の安定配座が *planar* 体であれば、OH,  $\text{OCH}_3$  基の配向の違いにより *cis*, *trans* 体が同程度の強度比で観測されると考えられる。一方、 $\text{OCF}_3$  基の安定配座が *perpendicular* 体であれば、FE スペクトルには 1 種類の異性体によるバンドのみが観測されるはずである。今回、TFMP, TFMA の FE スペクトルではいずれも 1 種類の異性体によるバンドのみが観測されたことから、 $\text{OCF}_3$  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。

TFMB 誘導体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：(i) 十数  $\text{cm}^{-1}$  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, TFMA では観測されなかった。ベンゼン環に  $\text{OCH}_3$  基を置換した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。このことから (i) の低波数振動プログレッションは  $\text{CF}_3$  基の内部回転モードと帰属できる。(ii) について、TFMB の *p*-位への置換基の導入により、0-0 遷移の Franck-Condon 活性が低下したものと考えられる。(i), (ii) の結果から、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結論できる。このように、TFMB 誘導体の電子スペクトルには特異的な振電構造が観測され、 $\text{OCF}_3$  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。今後、TFMB とその誘導体の内部回転ポテンシャルおよび振電構造を詳細に検討していく。

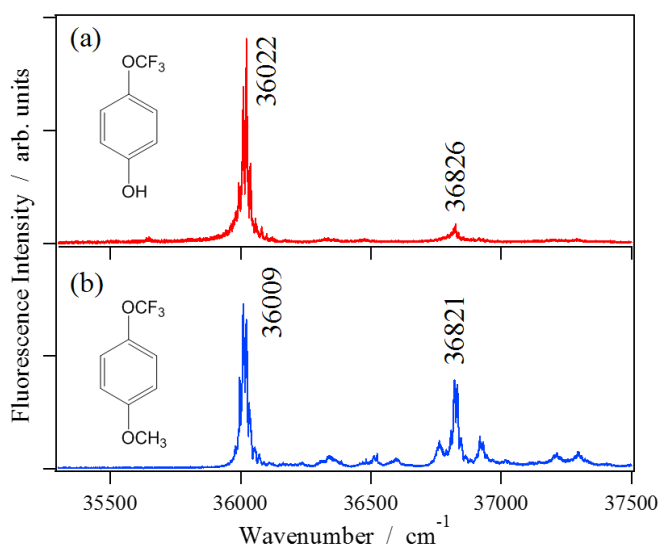


Fig. 2 (a) TFMP, (b) TFMA の FE スペクトル。

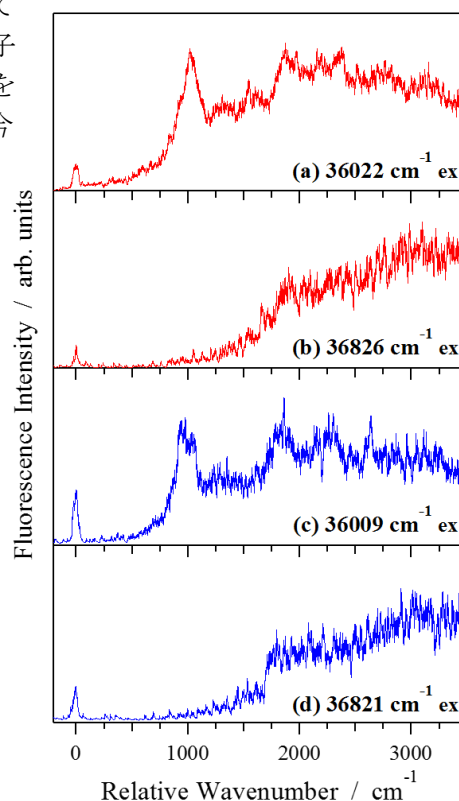


Fig. 3 (a) 36022, (b) 36826  $\text{cm}^{-1}$  (TFMP), (c) 36009, (d) 36821  $\text{cm}^{-1}$  (TFMA) 励起による SVLF スペクトル。

[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トキシベンゼンの蛍光スペクトルと  $\text{CF}_3$  基内部回転”, 第6回分子科学討論会 2P002, (2012) 東京。