

2A06

置換トルエンの S_1 状態における超共役の赤外分光による検証

(東北大院理) 千葉崇、藤井朱鳥 (日大工) 奥山克彦

Hyperconjugation in the S_1 state of substituted toluene probed by infrared spectroscopy

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Takashi Chiba, Asuka Fujii

(College of Engineering, Nihon Univ.) Katsuhiko Okuyama

【序】分子内のメチル基については様々な分子に対してその内部回転ポテンシャルが測定され、ポテンシャル障壁の原因について以前から多くの議論がなされてきた。特にフルオロトルエンの場合、オルト体の電子基底状態 (S_0) ではフッ素置換基とメチル基が近接しているために回転障壁が高いが、第1電子励起状態 (S_1) に励起するとこの障壁が著しく減少することが知られている。メタ体では逆に S_0 状態では自由回転に近い挙動を示すものの、 S_1 状態で障壁が大きく上昇する[1]。この回転障壁の奇妙な挙動の原因については、実験的にその現象が確認された当初から、 S_1 状態におけるメチル基と芳香環の超共役が示唆されてきたが、これまで超共役が実験的に確かめられた報告はない。本研究では超共役に直接対応する現象としてメチル基の CH 伸縮振動数に着目し、それをもとに回転障壁の原因を検証することを試みた。 S_1 状態においてこの振動数が基底状態に比べて低下することを振動分光によって観測できれば、それはメチル基の CH 結合の軌道と芳香環の軌道との超共役に対する直接的な証拠であると考えた。

【実験と計算】*o*-, *m*-, *p*-フルオロトルエンそれぞれを超音速ジェット法により真空槽中に噴出して冷却した。これに波長を S_1-S_0 (0-0) 電子遷移波長に固定した紫外レーザー光を照射して、 S_1 状態のゼロ振動準位へ励起した。20 ns 後に2本目の紫外レーザー光を照射してイオン化し、質量選別の後にイオン量をモニターした。IRレーザー光を1本目の紫外レーザーよりも先に照射し波長を掃引すると、振動励起が起きた時に電子励起波長がずれることからイオン dip スペクトルが得られる。これは電子基底状態の赤外吸収スペクトルに対応する。また、IRレーザー光を1本目と2本目の紫外レーザー照射のタイミングの間に照射し波長を掃引すると、振動励起が起きた時に無輻射遷移の確率が増大することからイオン dip スペクトルが得られる。これは S_1 状態の赤外吸収スペクトルに対応する。量子化学計算により、実験対象とした分子の S_0 状態と S_1 状態の構造最適化および振動数計算を行った。 S_0 状態は HF/6-31G(d,p)で、 S_1 状態は CIS/6-31G(d,p)で計算を行った。

【結果と考察】図1に *m*-フルオロトルエンの S_0 状態と S_1 状態の赤外スペクトルを示す。得られたスペクトルには非調和共鳴に由来するバンドの分裂が多数観測されるが、強度の大きいバンドの周辺に分裂前のバンドがあると考え、調和振動計算の結果からおおよそのバンドの帰属を行った。図1に S_0 状態と S_1 状態それぞれのメチル基の三つの伸縮振動モード sym、asym1、asym2 の帰属を示す。スペクトルから、基底状態において近接していたこれらの振動モードのうち、sym、asym1 伸縮振動が S_1 状態において、大きく低波数側へシフトすることがわかった。オルト体でも同様のシフトが見られたが、パラ体では見られなかったことから、オルト体とメタ体では励起状態において sym、asym1 振動モードに寄与する CH が芳香環との間に超共役が起こっていると考えた。このシフトの原因を詳しく考察するために、中井らにより提唱された π^*-o^* 超共役の理論

を援用する[2]。この理論によれば、*m*-フルオロトルエンのメチル基は S_1 状態において、1本のCH結合を芳香環と同一面内に持ち、残りの2本が面外へと突き出る構造を取る。このうち後者の2本のCH結合の σ^* 軌道が芳香環の π^* 軌道と超共役して S_1 状態を安定化し、回転障壁へ大きく寄与している。そこで量子化学計算により励起状態における構造と振動モードを調べたところ、*m*-フルオロトルエンの *sym*、*asym1* 伸縮振動モードに寄与するCH結合は中井らの理論における $\pi^*-\sigma^*$ 超共役に関与する面外に張り出したCH結合であり、*asym2* に寄与するCHは超共役に関与しない面内のCH結合であることが分かった(図2)。

このことから、実験で得られた電子励起に伴うバンドシフトは、超共役に関与する面外に張り出したCH結合の σ^* 軌道に電子が流れ込んで結合が弱くなり、*sym*、*asym1* 振動の振動数が低下したためであると説明することが出来る。同様の説明がオルト体のス

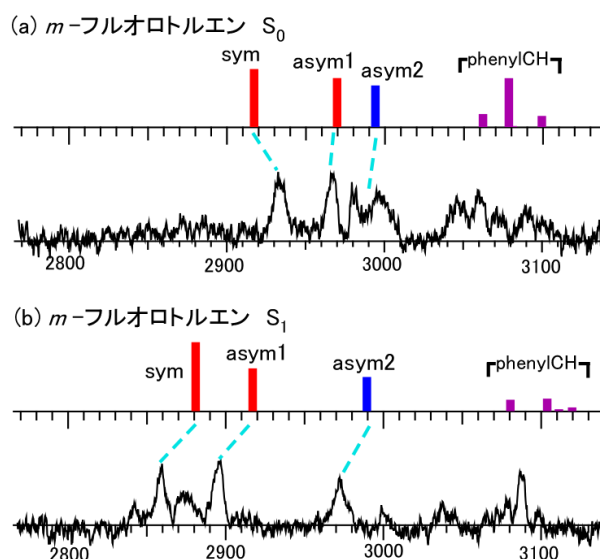


図1 *m*-フルオロトルエンの(a) S_0 状態 (b) S_1 状態における赤外スペクトル。

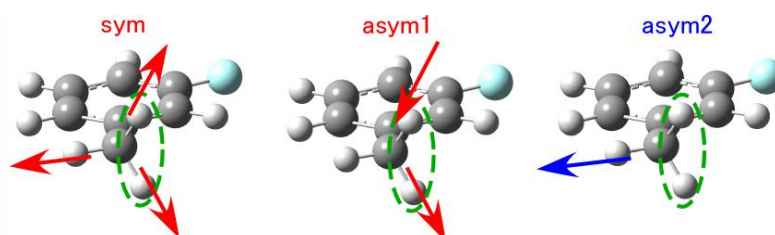


図2 *m*-フルオロトルエンのメチル基の伸縮振動モード。超共役に関与するCH結合を点線で囲んだ。

ペクトルに対しても適用できた。本研究の結果は、中井らによる回転障壁を説明する超共役の理論を支持し、超共役が回転障壁の挙動に寄与していることを実験的に証明した。講演では超共役の強さとシフトの大きさ、パラ体における超共役の効果も合わせて報告し、より詳細な議論を行う。

【参考文献】

- [1] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, J. Phys. Chem. **1985**, 89, 5617-5625.
 [2] H. Nakai, M. Kawai, Chem. Phys. Lett. **1999**, 307, 272-276.