

3P004

(トリフルオロメトキシ)ベンゼンおよびその誘導体の
超音速ジェット分光

— OCF₃ 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 Spectroscopy of (Trifluoromethoxy)benzene and Its Derivatives

— Conformation of OCF₃ 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) の最安定構造について、これまで様々な実験や理論計算による研究が行われてきた。ベンゼン環に対して OCF₃ 基が垂直に配座した *perpendicular* 体が TFMB の最安定構造であると示唆されている。一方、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。

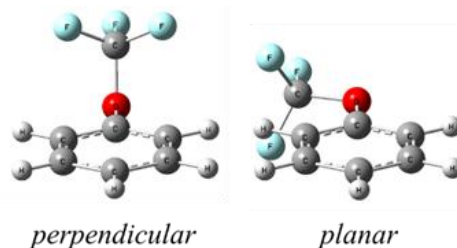


Fig. 1 TFMB の分子構造.

我々は、紫外・可視領域における分光学的知見から TFMB の最安定構造を明らかにするために、超音速ジェット条件下で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、より良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*-位に配向性を持つ OH / OCH₃ 基を導入した、*p*-(トリフルオロメトキシ)フェノール (TFMB-OH)、*p*-(トリフルオロメトキシ)アニソール (TFMB-OCH₃) の電子スペクトルを測定した。OH / OCH₃ 基の配向の違いによる異性体の存在比を評価することで、TFMB およびその誘導体における OCF₃ 基の安定配座を明らかにした。

TFMB の蛍光励起 (FE) スペクトルでは 0-0 バンドが観測されている。一方、今回測定を行った TFMB 誘導体では 0-0 バンドは強度を持たず、振電バンドのみが観測された。置換基が電子スペクトルの Franck-Condon 強度に及ぼす影響についても詳細に検討を行った。

【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。FE スペクトル測定では蛍光を光電子増倍管で検出し、SVLF スペクトル測定では分光器で分散した蛍光を CCD カメラで検出した。量子化学計算は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】 Fig. 2a, b に TFMB-OH, TFMB-OCH₃ の FE スペクトルを示す。36022, 36826 cm⁻¹ (TFMB-OH)、36009, 36821 cm⁻¹ (TFMB-OCH₃) の各バンドを励起して SVLF スペクトルを測定した (Fig. 3)。いずれのスペクトルでもブロードな発光が観測され、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) が起こっていると考えられる。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 (TFMB-OH) , 36009 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) のバンドは C-C-C 面内変角振動モード 12_0^1 、36826 (TFMB-OH), 36821 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) のバンドはその倍音 12_0^2 と帰属された。TFMB-OH, TFMB-OCH₃ 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。

TFMB-OH, TFMB-OCH₃ において OCF₃ 基の安定配座が *planar* 体であれば、OH, OCH₃ 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、OCF₃ 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。TFMB-OH, TFMB-OCH₃ 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、OCF₃ 基の安定配座は *perpendicular* 体であることが分かった。つまり、TFMB とその誘導体においては *perpendicular* 体が最安定構造であると考えられる。

TFMB の FE スペクトルで観測された 0-0 バンド (37539 cm^{-1} , Fig. 2d) は、TFMB 誘導体 (TFMB-OH, TFMB-OCH₃, TFMB-F) では観測されなかった。*p*-位への置換基の導入により電子遷移の Franck-Condon 強度に違いが見られた。この理由を詳細に検討するため、TFMB およびその誘導体の S₀, S₁ 状態における構造最適化を行った。いずれの分子でも、電子遷移後にベンゼン環の C-C 結合距離が長くなっていた。また、1位と4位の炭素原子部分の内角にも、電子遷移前後での変化が見られた。内角変化量は、TFMB と比べて TFMB 誘導体の方が大きかった。1位と4位の炭素原子部分の内角の変化は、C-C-C 面内変角振動モード 12 の位相と一致する。つまり、TFMB 誘導体では電子遷移前後での平衡構造の差が TFMB よりも大きく、0-0 遷移の Franck-Condon 活性が低下したものと考えられる。このように、TFMB 誘導体の電子スペクトルには特徴的な振電構造が観測され、OCF₃ 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。

[1] 磯崎, 大砂, 鈴木, “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 CF₃ 基内部回転”, 第 6 回分子科学討論会 2P002, (2012) 東京.

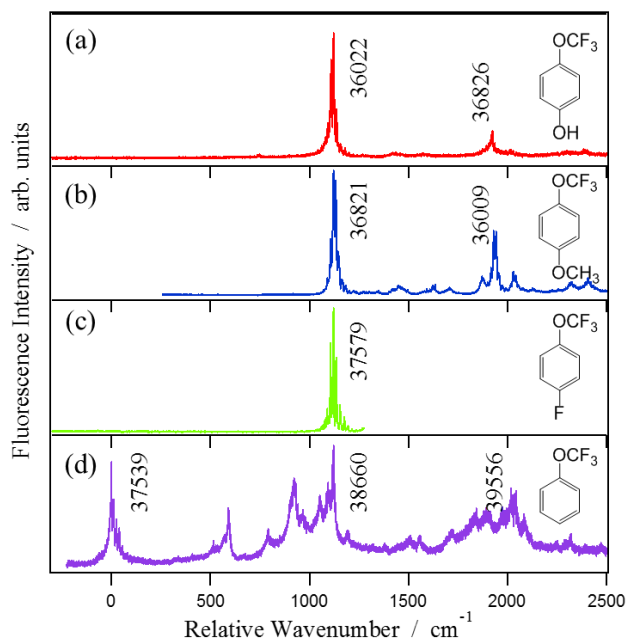


Fig. 2 (a) TFMB-OH, (b) TFMB-OCH₃, (c) TFMB-F, (d) TFMB の FE スペクトル.

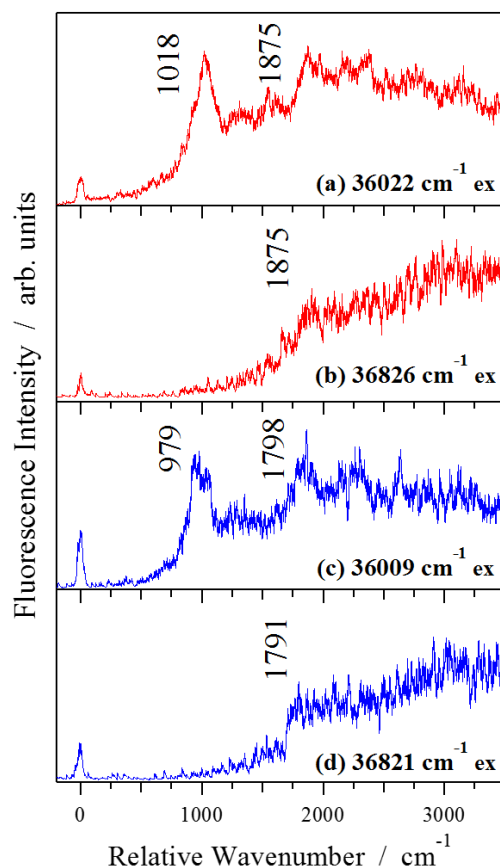


Fig. 3 (a) 36022, (b) 36826 cm^{-1} (TFMB-OH), (c) 36009, (d) 36821 cm^{-1} (TFMB-OCH₃) 励起による SVLF スペクトル.