

4A04

分子内回転を有したアニソール類のペニングイオン化反応

(電通大院情理工¹、富山大理²)○石黒 勇希¹, 太田 昌宏¹, 山北 佳宏¹
林 直人²

Penning ionization of anisole analogues having intramolecular rotation

(Univ. of Electro-Communications)

○Yuki Ishiguro, Masahiro Ota, Yoshihiro Yamakita, Naoto Hayashi

【序】 α 位にカルコゲン原子を有するアニソール類 $C_6H_4XCH_3$ ($X=O, S, Se$) の分子構造は、 $C(sp^2)-X$ の結合の内部回転により planar 構造と vertical 構造の2つの回転異性体に分かれる(図1)。これまでに実験、理論の両面から研究が行われており planar 構造と vertical 構造のエネルギー差 $\Delta E=E(p)-E(v)$ はアニソール 12.3 kJ mol^{-1} 、チオアニソール 2.03 kJ mol^{-1} 、セレンアニソールは自由回転と求められている[1-4]。本研究では、分子内回転に伴う電子分布の変化を調べることを目的とし、磁気ボトル効果を利用した高感度ペニング電子分光スペクトル(PIES)を測定した。He I 光電子分光スペクトル(UPS)および量子化学計算と比較することにより分子軌道の帰属を行い、PIES 強度から表面電子分布に関する研究を行った。

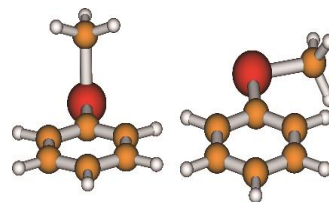


図1 planar 構造と vertical 構造

【実験と計算】ペニングイオン化電子分光法では、ノズル放電型励起ビーム源とクエンチランプで生成した準安定励起原子 $He^*(2^3S)$ ビームを標的分子に衝突させた後、磁気ボトル効果により 4π 立体角すべての電子について捕集した。得られた PIES の強度は、分子表面外部に露出した電子密度について注目した Exterior Electron Density (EED) モデルに基づく計算と比較した[5]。イオン化エネルギーの計算には、多体電子相関の効果が含まれる外価グリーン関数法(OVGF)計算を用いた。

【結果と考察】図2~4に観測した (a) He I UPS と (b) $He^*(2^3S)$ PIES に加えて(c) planar 構造、(d) vertical 構造について EED 計算で計算された PIES スペクトルをそれぞれ示す。また EED 計算のバンド強度は PIES 強度に対応する。

図2のアニソールの実測の (a) UPS と (b) PIES において、バンド1,2,4は π 軌道由来のイオン化、一番強いピークを示したバンド7付近は環とメトキシ基に広がる π 軌道と σ 軌道に由来するバンドであると帰属される。

(b) PIES と(c),(d) EED 計算を比較すると planar 構造のものに類似していることがわかる。特に HOMO 付近のバンドの形状は2つの回転異性体で全く異なるため両者を明瞭に区別することができる。(d)で Electron Energy =9 eV 付近に計算されるバンドが(b)で全く観測されないことから、vertical 構造の寄与はないといえる。

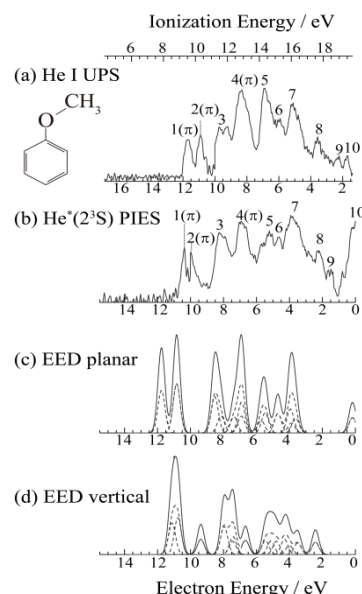


図2 アニソールのペニングイオン化スペクトルと EED 計算の比較

図 3 のチオアニソールの場合もバンド 1,2,6 は π 軌道由来のイオン化、一番強いピークを示した 10 バンド付近はチオール基に広がる π 軌道と σ 軌道の重なりであると帰属される。(b) PIES と (c),(d) EED 計算を比較すると(c) planar 構造の計算結果とほとんど一致した。アニソール及びチオアニソールの結果はこれまでの実験及び計算の結果と一致する[2,4]。

図 4 のセレノアニソールの(b) PIES はバンド 1,2,7 が π 軌道由来のイオン化である。(b) PIES と (c),(d) EED 計算を比較すると(d) vertical 構造の計算結果と類似していることがわかる。これはこれまでの通説と逆の結果である。しかし特にバンド 1~3 及びバンド 4~6 の形状は(d)の vertical 構造の EED 計算でしか説明できない。

実験の結果セレノアニソールのみ vertical 構造になるという事実は、planar 構造と vertical 構造のエネルギー差 $\Delta E=E(p)-E(v)$ が O \rightarrow S \rightarrow Se になるにつれて小さくなるということに起因しておりカルコゲン原子を介した側鎖と環の相互作用が変化していることを反映している。

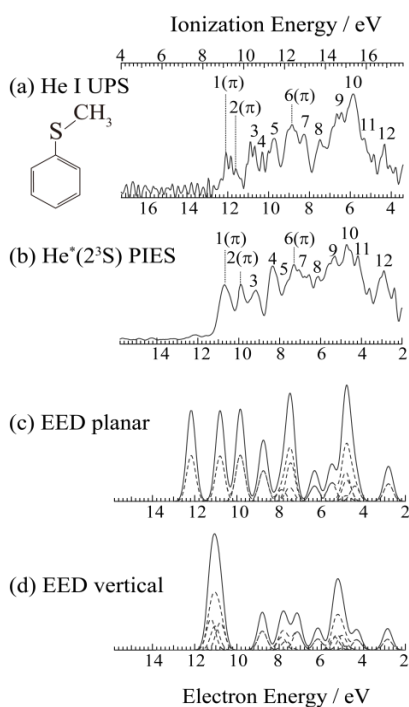


図 3 チオアニソールのペンニングイオン化スペクトルと EED 計算の比較

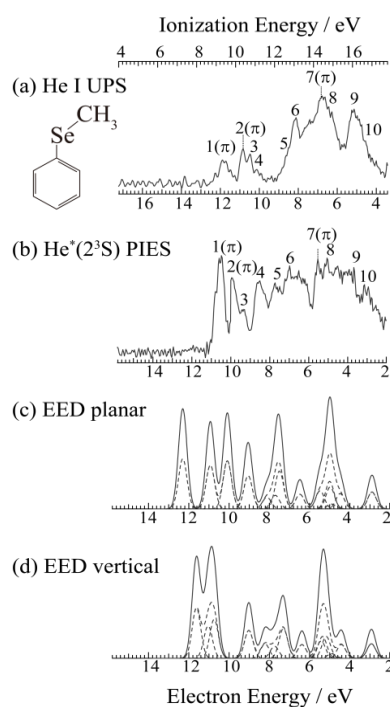


図 4 セレノアニソールのペンニングイオン化スペクトルと EED 計算の比較

【参考文献】

- [1] N. M. Zaripov, *Zh. Strukt. Khim.* **17**, 741 (1976).
- [2] H. M. Seip and R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **27**, 4024 (1973).
- [3] V. M. Bzhezovski and E. G. Kapustin, *Russ. J. Org. Chem.* **38**, 564 (2002).
- [4] Y. Yamakita, Y. Isogai, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 104301 (2006).
- [5] K. Ohno, H. Mutoh, and Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4555 (1983).