

アニソール誘導体における回転異性体の分光研究

(東工大 TLO¹・東工大理工²) ○酒田耕作^{1,2}、磯崎輔²、松下慶寿²、鈴木正²、市村禎二郎²

【序】アニソール(AN)分子の基底(S_0)状態および最低励起一重項(S_1)状態における、最安定構造は *planar* 体であり、メトキシ(OCH_3)基がベンゼン平面内に配座を取る。メトキシ基の(sp^2)-O 結合を回転軸として、AN には内部回転ポテンシャルが生じる。これは主に、ベンゼン環のオルト位に配位した原子との立体反発と、酸素原子の孤立電子対とベンゼン環の π 電子に対する共役の効果との均衡によって成り立っている。AN には *planar* 体の他に *perpendicular* 体が回転異性体として存在することが示唆されてきた。しかし、実験、計算の両面において相反する結果が示されてきた。一方、オルト位に置換基を導入した AN 誘導体について、*non planar* 型の回転異性体の存在を示す結果が数例報告されている。本研究では、超音速ジェット冷却した *o*-メチルアニソール(*o*-MA)、および *o*-クロロアニソール(*o*-CA)を対象に、分光測定を行い、その結果を量子化学計算により解析した。準安定な AN 回転異性体の分子構造に関して得られた知見を報告する。

【実験】すべての分光測定は超音速ジェット条件下で行った。レーザー誘起蛍光(LIF)、分散蛍光(DF)、および共鳴 2 光子イオン化(R2PI)スペクトルの観測には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の色素レーザーの倍波を励起光として用いた。ホールバーニング(HB)スペクトルの観測には Nd^{3+} :YAG レーザー励起の色素レーザーの倍波をポンプ光に、XeCl エキシマーレーザー励起の色素レーザーの倍波をプローブ光として用いた。

【結果】*o*-MA、*o*-CA の回転異性体の分光結果には幾つかの共通点が見られた。① LIF スペクトルに観測された異性体のバンドは平面構造(*trans* 体)のオリジンバンドの高波数側、約 200 cm^{-1} 以下に出現し、② 回転異性体に起因する振電バンドのバンド強度は、ジェット条件に大きく影響を受け、③ 回転異性体の振電バンドを励起して得る DF スペクトルは、平面構造のコンフォーマーに帰属される振電バンドの DF スペクトルと比較すると振動構造はわずかにシフトを示し、④ 回転異性体のオリジンバンドを励起した際でも、高波数側でブロードな発光を示す、という点である。

初めに *o*-MA の分光測定結果を示す。図 1 は $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に対応する LIF スペクトルである。最も低波数(36364 cm^{-1})に観測されたバンドが平面構造である *trans* 体のオリジンバンドである。*o*-MA に関してはジェット分光法による LIF、HB スペクトル測定の報告例 [1] があり、図 1 中の拡

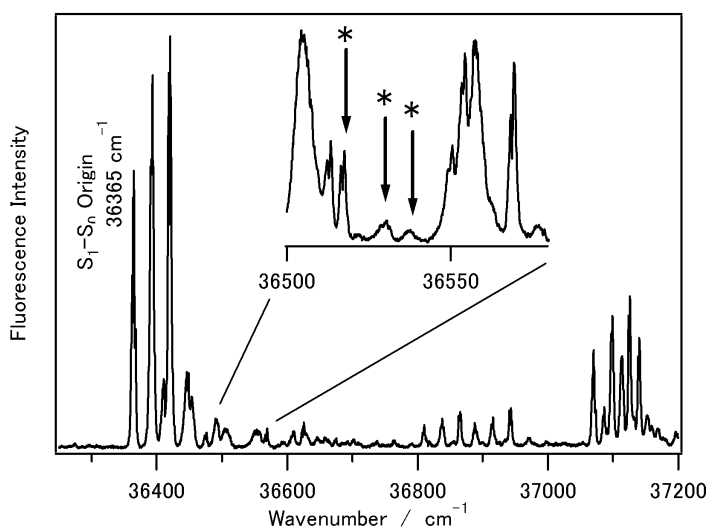


図 1 *o*-MA の LIF スペクトル

大した領域の(*)で示した3本のバンドは *trans* 体とは異なる励起種に起因すると提唱されている。本研究では(*)の各バンドについて DF スペクトル測定を行い、HF/631G(d,p) 法による振動解析結果に基づきバンド帰属を試みた。(*)の各バンドの振動構造は *trans* 体に類似するが、計算結果との一致は *trans* 体比べて劣った。*o*-MA のメトキシ基の回転によるポテンシャル曲線を図3に示した。回転ポテンシャル曲線に示されるように、*non planar* 体に対応するポテンシャルミニマムは、準安定構造が分布するには障壁が小さく、量子化学計算の振動解析と分光測定の結果における相違を生じていると考えられる。

次に、*o*-CA の LIF スペクトルを図2に示す。最も低波数 (35746 cm^{-1}) に観測されたバンドは最安定構造である *trans* 体の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のオリジンバンドである。 $0+73\text{ cm}^{-1}$ 高波数側のバンド(*)のみがジェット条件(チャンバー内圧)に大きく影響を受け、バンド強度が変化した。この傾向は *o*-MA の回転異性体と同様であった。さらに、本研究では HB、および R2PI スペクトルの測定に基づき、(*)で示したバンドは準安定な回転異性体によるバンドと帰属を行った。回転異性体の構造を決定するために、密度汎関数法により S_0 状態における最安定構造を求め、メトキシ基の回転によるポテンシャル曲線(図3)を計算した。また(*)の DF スペクトルに観測された振動モードの帰属は振動解析結果を用いて検討中である。

図3のポテンシャル曲線には *o*-MA、*o*-CA の他に *o*-フルオロアニソール(*o*-FA)も示した。オルト位の置換基により、ポテンシャルは大きく変化する。立体反発、置換基間の静電的相互作用、酸素原子の孤立電子対と π 電子に対する共役の効果が微妙な均衡を持つと考えられる。発表では、置換基による分子内相互作用に注目して、実験・計算による解析を詳細に示す予定である。

[1] T. Ichimura, T. Suzuki, *J. Photochem. Photobiol. C Reviews*, **1**, 79 (2000).

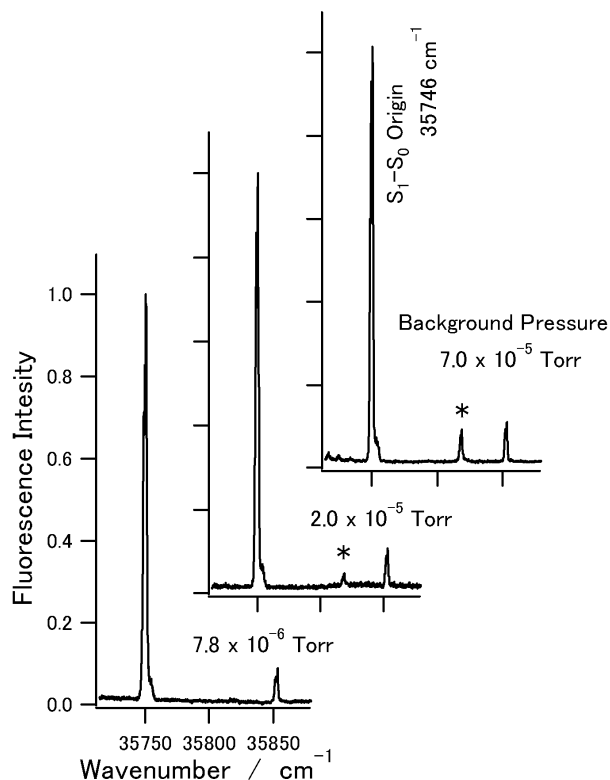


図2 *o*-CA の LIF スペクトル

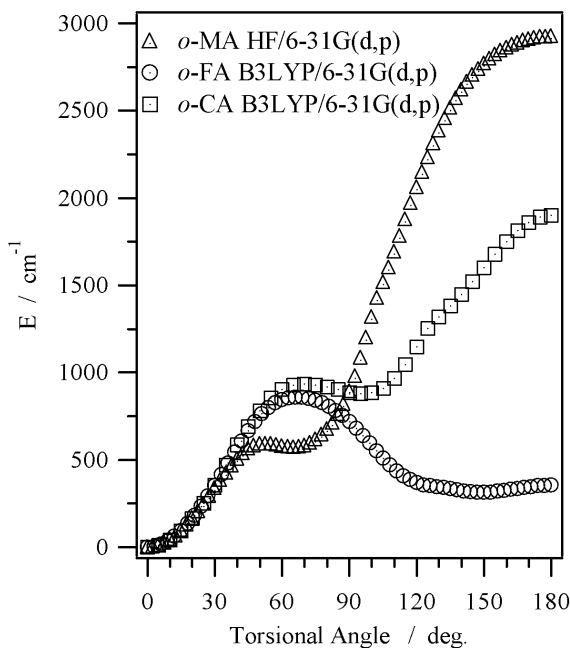


図3 メトキシ基の回転ポテンシャル曲線