

超音速ジェット中におけるトリフルオロメキシベンゼン回転異性体の構造

(東工大院理工) ○酒田耕作、岩本一宏、磯崎 輔、鈴木 正、市村禎二郎

【序】分子内にOCH₃基を持つメキシベンゼンの基底(S₀)と最低励起一重項(S₁)状態での最安定構造は*planar* 体である。しかし、分子内の電子構造と立体障壁の微妙なバランスによりメキシ基の内部回転ポテンシャルは大きく影響を受けるために、メキシベンゼン誘導体では、C(sp²)-O結合を回転軸として、準安定な幾つかの回転異性体が存在し得る。近年我々は、*o*-フルオロアニソールには準安定構造として*non-planar* 体が存在し、*trans* 体との間で異性化反応が生じることを明らかにした[1]。一方、トリフルオロメキシベンゼン(TFMB)では、*perpendicular* 体が最安定構造であると報告されている。TFMB(図1)

には*perpendicular* 体とわずかなエネルギー差で準安定な回転異性体として*planar* 体が存在し得ることも示唆されているが、その詳細は明らかではない。そこでTFMB回転異性体のS₀とS₁状態における分子構造、及びメキシ基の内部回転ポテンシャルを明らかにする目的で超音速ジェット法を用いて分光研究を行った。

【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)、および質量選別共鳴2光子イオン化(R2PI)スペクトルの観測にはNd³⁺: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。量子化学計算はGaussian 03 を用いて構造最適化および振動数計算を行った。

【結果・考察】TFMBのレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトル(図2黒線)と共鳴2光子イオン化スペクトル(図2赤線)の測定を行った。得られたスペクトルを比較したところ、37500~39700 cm⁻¹に観測されたなバンド構造はTFMB単量体に起因していることがわかった。また、38000 cm⁻¹以上の波数領域のブロードな発光成分は、主にTFMBの2量体に起因することがわかった。励起スペクトル中の各振電バンドの帰属を明らかにするためにDFスペクトルの測定を行い、DFスペクトルの振動構造と密度汎関数法(DFT)計算による*perpendicular* 体と*planar* 体に関する振動解析結果を比較した。すると、37537 cm⁻¹励起のDFスペクトル(図3a)中の各振動バンドの振動エネルギーは、*planar* 体の振動解析結果(図3b)と非常によく一致した。したがって、37537 cm⁻¹のバンドは、S₀状態で準安定な*planar* 体のS₁←S₀遷移のオリジンバンドと帰属した。この結果と計算によるS₀状態における*perpendicular* 体と*planar* 体のエネルギー差から、S₁状態では*planar* 体がより安定構造であると考えられる。また、*planar* 体のS₁←S₀遷移のオリジンバンド近傍のLIF励起

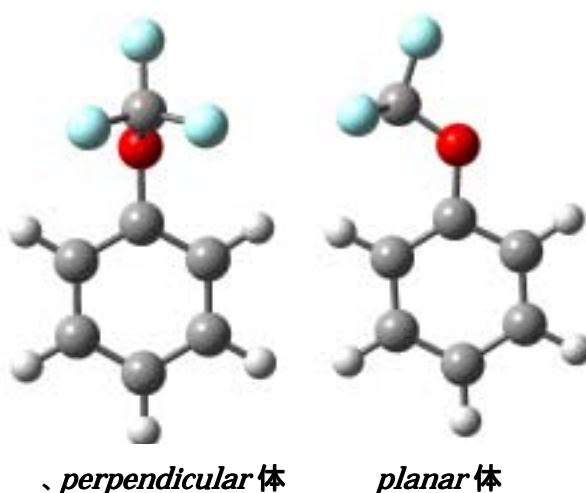
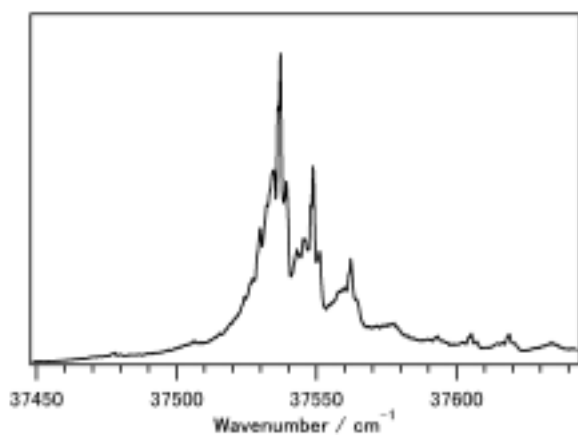
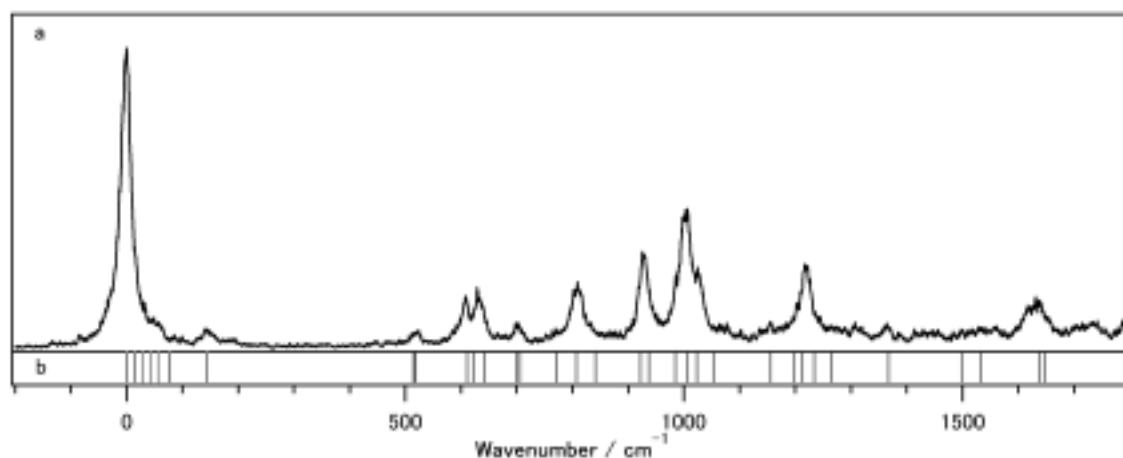
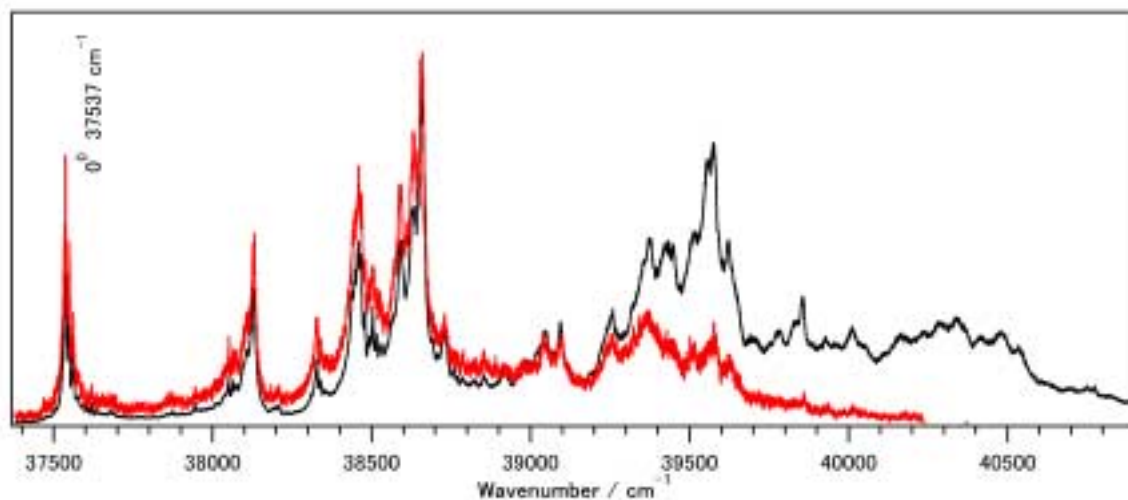


図 1, 密度汎関数法(B3LYP/cc-pVTZ)により得られたTFMBの最適化構造

スペクトル(図 4)に、*planar* 体のオリジンバンドから始まる約 12 cm^{-1} 間隔のプログレッションが観測された。DFT 計算による振動解析結果からは、*planar* 体には基底状態において、振動エネルギーが 15 cm^{-1} の $\angle\text{C-O-CF}_3$ の面外振動振動モードを有することが示された。この分子内大振幅振動によって、非常に低波数の特徴的なプログレッションが生じたものと考えられる。発表では、TFMB 回転異性体のスペクトル帰属を示し、分子構造および大振幅振動ポテンシャルについて考察を行う。



上から、
 図 2. 超音速ジェット条件下における TFMB の LIF(黒)と R2PI(赤)スペクトル
 図 3. 0^0 バンド(37537 cm^{-1})による DF スペクトルと(b)DFT 計算による TFMB *planar* 体の振動エネルギー
 図 4. *planar* 体 0^0 バンド付近の LIF スペクトル

[1] T. Isozaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, 409 (2005) 93-97.