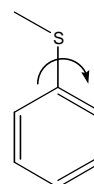


ジェット冷却したチオアニソール誘導体の分子構造と振動構造

(東工大 理工) 長坂 茉莉子、磯崎 輔、酒田 耕作、鈴木 正、市村 禎二郎

【序】これまでに、我々は超音速ジェット条件下におけるアニソールの研究を行ってきた。S₁状態からの緩和ダイナミクスについて、メキシ基の低波数面外振動モードが無放射緩和過程を促進し、項間交差の受容モードになっていることが明らかになった[1]。分子の低波数振動モードは、電子状態や分子構造の変化に大きな影響を受け、その理解は緩和ダイナミクスの解明に繋がると考えられる。そこで、本研究ではアニソールのO原子をS原子に置換したチオアニソール誘導体について分光学的研究を行った。チオアニソールはその分子構造について実験・理論を用いた研究が行われており、C(sp²)-S結合の内部回転により垂直形と平面形の2つの回転異性体が存在することが示唆されている。しかし、理論計算においては、内部回転のポテンシャルが計算法や基底関数により大きく異なるという問題点が存在する。また、実験においてもそれぞれ異なった結果が報告されており、最安定構造はいまだ明らかでない。そこで、超音速ジェット条件下でレーザー誘起蛍光(LIF)スペクトル及び分散蛍光(DF)スペクトルを測定し、チオアニソールの分子構造、振動構造とS原子置換の効果を解明することを目的とした。また、チオアニソールのp-位に強い電子求引基であるシアノ基を置換した4-(methylthio)benzonitrile (4-MTBN)についても研究を行った。



チオアニソール

【実験手法】キャリアガスにチオアニソール蒸気を混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射させて超音速自由噴流を得た。励起光源としてNd³⁺:YAGレーザーの倍波(532 nm)または三倍波(355 nm)励起の色素レーザーの倍波を用いた。ノズル下流において励起光を波長掃引しながら照射し、励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出してLIF励起スペクトルを測定した。レーザーの波長を選択してLIF励起スペクトル中の各振電バンドを励起し、蛍光を分光器を通して観測することによりDFスペクトルを測定した。4-MTBNは非蛍光のため共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトルの測定を行った。超音速自由噴流をスキマーで切り出し超音速分子線とした。生成したイオンを飛行時間型質量分析計により質量選別してREMPIスペクトルを測定した。また、量子化学計算はGaussian03を用いて行った。

【結果と考察】図1にチオアニソールのLIF励起スペクトルを示す。得られたスペクトルは過去に報告されているREMPIスペクトルと良い一致を示した[2]。最も低波数側に観測された強いバンドを0⁰バンドと帰属した。観測されたバンドをDFスペクトルと量子化学計算の結果を参照して帰属を行った。密度汎関数法(B3LYP/cc-pVTZ)による計算では、チオアニソールはC_s対称に属する平面形の構造が最もエネルギー的に安定であり、垂直形の構造はエネルギー極大値となった。また、DFスペクトルで観測されたバンドは、平面構造での振動解析の結果とよく一致した。よって、チオアニソールは基底状態で平面構造であると結論した。

次に 4-MTBN の REMPI スペクトルを図 2 に示す。最も低波数側に観測された強いバンドを 0^0 バンドと帰属した。チオアニソールでは 0^0 バンドは 34508 cm^{-1} に観測されており、4-MTBN では 34133 cm^{-1} と大きくレッドシフトしていることが分かった。振電バンドを量子化学計算およびチオアニソール、p-シアノフェノール[3]の結果と比較検討し、帰属した。その結果、4-MTBN もチオアニソールと同様に基底状態で平面形であると分かった。また、それぞれのスペクトル中においていくつかの特徴的な振動を観測した。

チオメチル基の面内変角振動モード 15 がチオアニソールでは 197 cm^{-1} 、4-MTBN では 202 cm^{-1} に観測された。アニソールでは電子遷移に伴い COC が変化するために、メキシ基の面内変角振動モードが Franck-Condon 活性になることが報告されている[1]。チオアニソールと 4-MTBN の場合も

CSC の変化によりこのモードが活性になっていると考えられる。

低波数領域に特徴的なバンドとして、チオメチル基の面外ねじれ振動が観測された。このモードは、対称性から偶数の量子数変化を伴う遷移のみが許容となり、それぞれ倍音がチオアニソールでは 73 cm^{-1} 、4-MTBN では 103 cm^{-1} に観測された。このバンドはアニソールでは非常に弱いチオアニソールでは比較的強度が大きい。このことから、励起状態においてチオアニソールは、チオメチル基が面外にねじれた構造をしていると考えられる。一方 4-MTBN ではその強度は弱く、電子遷移に伴ったねじれ方向への構造変化は小さいと考えられる。

発表では、他の特徴的な振動モードや電子状態についても議論する。

References

- [1] R. Matsumoto et al., J. Mol. Struct., 735–736 (2006) 153.
- [2] T. Vondrak et al., J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 8631.
- [3] W. Roth et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 1806.

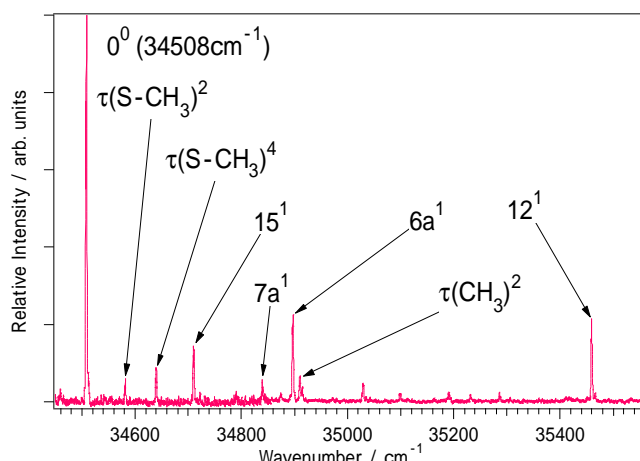


図 1 チオアニソールの LIF 励起スペクトル

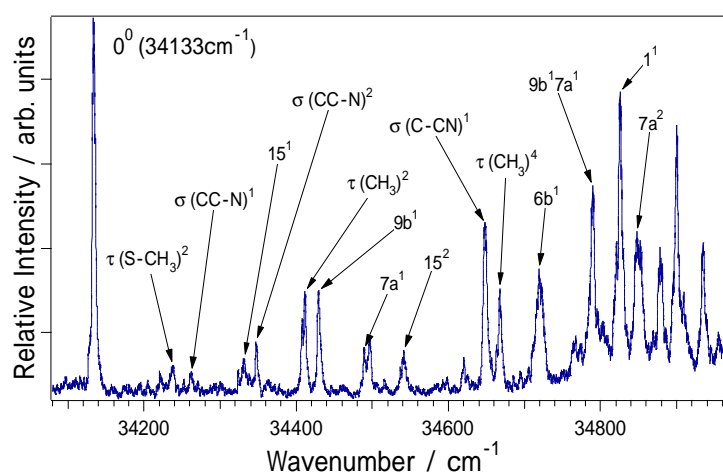


図 2 4-MTBN の REMPI スペクトル