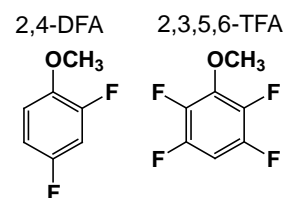


フッ素多置換アニソールの LIF スペクトル

～メトキシ基の配向と緩和ダイナミクス～

(東工大院理工) 磯崎 輔, 酒田 耕作, 鈴木 正, 市村 禎二郎

【序】 分子内異性はたんぱく質の立体構造や分子機能の発現とも関連し重要である。複雑系における分子の性質を理解するために、基本ユニットとなる分子の立体構造、励起状態ダイナミクスを解明することが必要である。その基本ユニットひとつであるアニソール



誘導体には、メトキシ基(-OCH₃)の配向の違いにより *cis*, *trans* 体のような異性体が存在することが知られている。我々はこれまでに、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニソール(FA)について、置換基の位置の違いがメトキシ基の配向と励起状態ダイナミクスに与える影響について研究を行ってきた。その結果、*o*-FA は基底状態においてエネルギー的に最安定な *trans* 体以外にも *non-planar* 体が準安定構造として存在することが明らかとなった。また、*trans* 体は励起状態で、ベンゼン平面とメトキシ基がねじれた構造になっていることがわかった。*m*-, *p*-FA では励起状態においてこのようなねじれは起こらず、*o*-位への F 原子置換の効果として興味深い。本研究では、*o*-FA へのさらなる F 原子の導入が分子の構造とダイナミクスにどのように影響を与えるかを明らかにすることを目的とした。超音速ジェット条件下で 2,4-ジフルオロアニソール(2,4-DFA)、2,3,5,6-テトラフルオロアニソール(2,3,5,6-TFA)の LIF 励起スペクトル、SVL 分散蛍光スペクトルを測定し、考察を行った。

【実験】 キャリアガスに試料蒸気を混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速自由噴流を得た。励起光源として Nd³⁺:YAG レーザーの三倍波(355 nm)励起の色素レーザーの二倍波を用いた。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、励起分子からの蛍光を分光器を通して観測することにより、SVL 分散蛍光スペクトルを測定した。また、量子化学計算は Gaussian 03 を用いて行った。

【結果・考察】 図 1 に超音速ジェット条件下で測定した 2,4-DFA の LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数の 35559 cm⁻¹ に観測された強度の大きいピークを S₁(ππ*)←S₀遷移の 0-0

バンドと帰属した。次に、このバンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトルを図 2 に示す。観測された振動バンドは、2,4-DFA の *trans* 体の密度汎関数法(B3LYP/cc-pVTZ)による振動解析の結果とよく一致したことから、35559 cm^{-1} のバンドは *trans* 体由来であると帰属した。LIF 励起スペクトルで観測された他のバンドについても SVL 分散蛍光スペクトルを測定し帰属を行ったところ、図 1 の 0+77, 121 cm^{-1} のバンドはメトキシ基の面外ねじれ振動モード τ^2 , τ^4 だということがわかった。一般に、芳香族化合物の電子スペクトルではベンゼン骨格系の振動が強く表れることが知られているが、2,4-DFA では面外ねじれ振動のバンドが非常に高強度であることが分かる。この振動モードは *o*-FA でも観測されているが、その強度は *o*-FA の場合よりも大きい。電子遷移に伴い平衡構造が面外方向へ大きく変化するため、より Franck-Condon 活性になっているものと考えられる。また、量子化学計算(CIS/6-311+G(d,p))によって S_1 状態における最適化構造を求めたところ、ベンゼン平面が大きく崩れ、ねじれた構造になっていることが支持された。

発表では、2,3,5,6-TFA の LIF 励起スペクトルを示すとともに、メトキシ基の配向と励起状態ダイナミクスに関連について詳細に議論する。

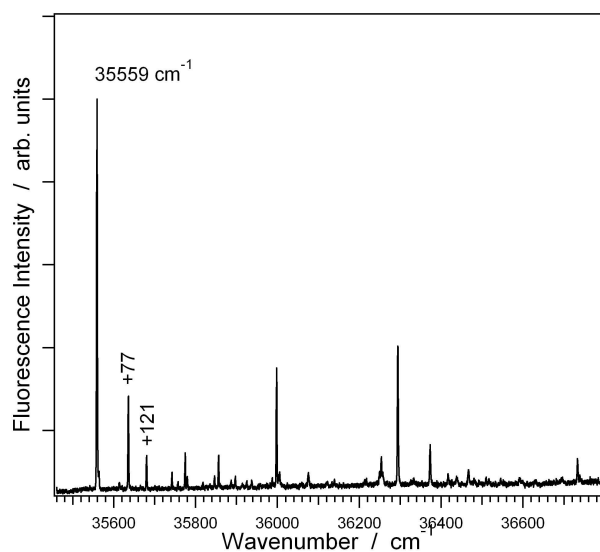


図 1 2,4-DFA の LIF 励起スペクトル

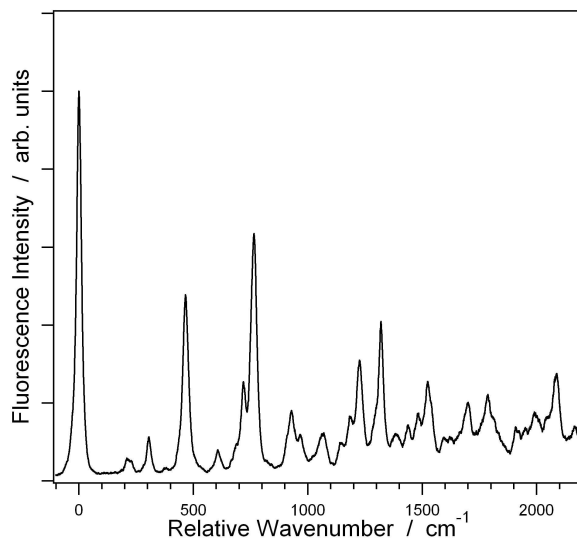


図 2 2,4-DFA の 0-0 バンドを励起して得られた SVL 分散蛍光スペクトル