

アミノインダンの分子構造：弱い分子内 N-H $\cdots$  $\pi$ 水素結合の役割

(東工大院理工) ○磯崎 輔, 伊賀 裕, 鈴木 正, 市村 禎二郎

【序】水素結合は分子の構造、機能、特性の決定に重要な要因だと考えられる。近年、フレキシブルな分子の構造の安定化に大きく寄与しているとして、特に分子内の弱い水素結合が注目されている。インダンは単結合で結ばれた五員環骨格を持ち、多くのインダン誘導体の分子構造について様々な実験手法を用いて研究が行われてきた。インダンの五員環部分に-NH<sub>2</sub>基を導入すると、配向の違いにより異性体が存在する。<sup>[1]</sup> また、その構造の安定性は分子内の水素結合により支配されていると考えられている。分子内の水素結合について更なる理解を得るために、置換基の位置の違いによる効果を比較検討することが重要である。本研究では、超音速ジェット条件下で 1-アミノインダン(1-AI)と 2-アミノインダン(2-AI)の電子スペクトルを測定し、弱い分子内 N-H $\cdots$  $\pi$ 水素結合が分子構造に及ぼす影響について考察した。<sup>[2, 3]</sup>

【実験】試料蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。光源として Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)励起の色素レーザーの倍波を用いた。励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し、レーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル、単一振電準位分散蛍光(SVLF)スペクトルおよび UV-UV ホールバーニングスペクトルを測定した。また、量子化学計算を Gaussian 03 を用いて行った。

【結果・考察】図 1(a)に 1-AI の LIF 励起スペクトルを示す。図 1(b), (c)に、それぞれ 37062, 36934 cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブして得られたホールバーニングスペクトルを示す。図 1(b), (c)には、LIF 励起スペクトルで観測されたバンドに対応する蛍光ディップがそれぞれ観測された。よって、37062, 36934 cm<sup>-1</sup> のバンドをそれぞれ異なる2種類の構造異性体の 0-0 バンドと帰属した。また、共鳴二光子イオン化(RE2PI)スペクトルを測定したところ、図中のアスタリスクのバンドは不純物として含まれていたインダンによるものであることがわかった。

図 2(a)に 2-AI の LIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された 36931 cm<sup>-1</sup> のバンドの近傍にいくつかのバンドが観測された。図 2(b)-(d)に、それぞれ 36955, 36934, 36931 cm<sup>-1</sup> のバンドをプローブして得られたホールバーニングスペクトルを示す。観測された蛍光ディップから、36955, 36934, 36931 cm<sup>-1</sup> のバンドをそれぞれ異なる 3 種類の構造異性体の 0-0 バンドと帰属した。1-AI では 2 種類の異性体が存在するのに対して、2-AI では 3 種類存在することがわかった。

AI の分子構造に関する情報を得るために、量子化学計算により構造最適化を行った。図 3 と 4 に示すように 1-AI では 6 つ、2-AI では 4 つの構造異性体の存在が示唆された。SVLF スペクトルで観測された振動バンドを振動数計算の結果と比較し、分子構造の帰属を行った。その結果、1-AI の 37062, 36934 cm<sup>-1</sup> のバンドはそれぞれ conformer I, II に対応し、2-AI の 36955, 36934, 36931 cm<sup>-1</sup> のバンドはそれぞれ conformer I, III, IV に対応することがわかった。

1-AI では観測された異性体は水素結合により大きく安定化を受けており、そのほかの異性体は 450-700 cm<sup>-1</sup> ほどエネルギー的に不安定であることがわかった。一方、2-AI では、水素結合してい

ない異性体も観測され、このことから 2-AI では水素結合による安定化は 1-AI よりも弱いということが考えられる。発表では、以上の結果を踏まえて分子内 N-H $\cdots$  $\pi$ 水素結合に関する詳細な議論を行う。

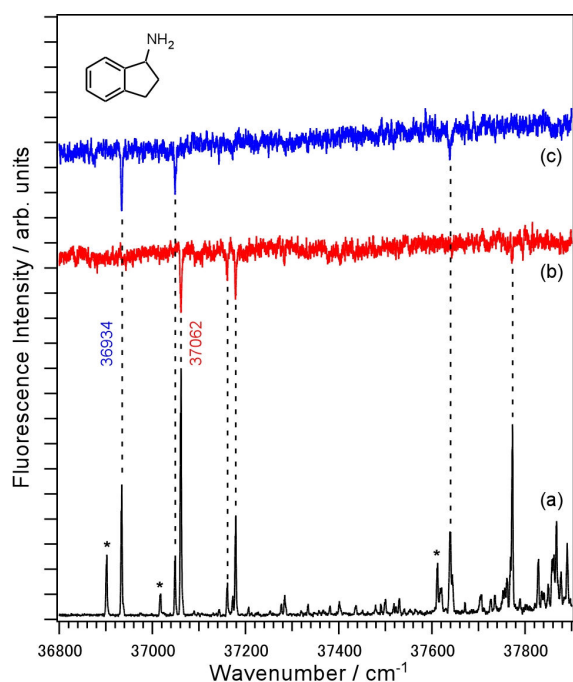


図 1. 1-AI の(a)LIF 励起スペクトルと、(b)37062  $\text{cm}^{-1}$ 、(c)36934  $\text{cm}^{-1}$  のバンドをプローブしたホールバーニングスペクトル

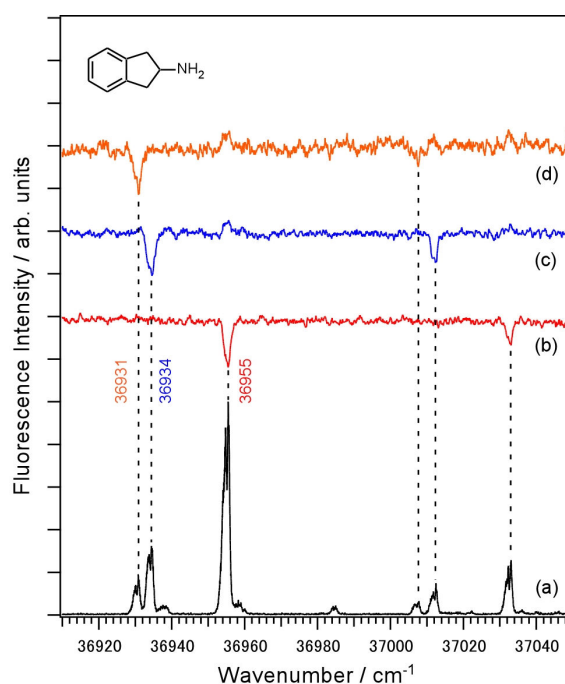


図 2. 2-AI の(a)LIF 励起スペクトルと、(b)36955  $\text{cm}^{-1}$ 、(c)36934  $\text{cm}^{-1}$ 、(d)36931  $\text{cm}^{-1}$  のバンドをプローブしたホールバーニングスペクトル

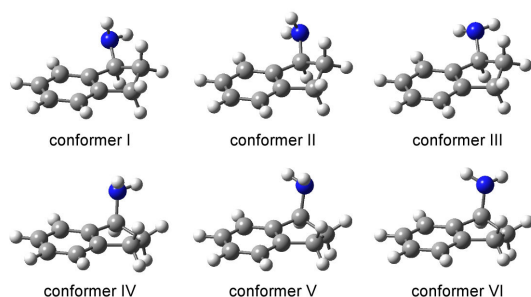


図 3. 量子化学計算 (B3LYP/cc-pVTZ) によって得られた 1-AI の 6 つの構造異性体

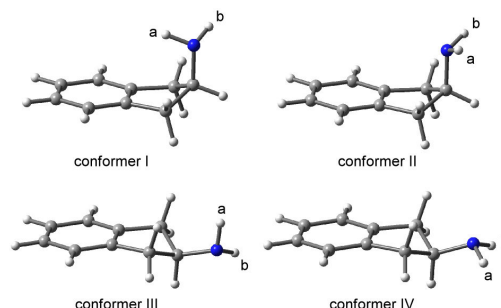


図 4. 量子化学計算 (MP2/6-311+G(d,p)) によって得られた 2-AI の 4 つの構造異性体

## References

- [1] K. Le Barbu-Debus, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien and N. Guchhait, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1001.
- [2] T. Isozaki, H. Iga, T. Suzuki and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 214304.
- [3] H. Iga, T. Isozaki, T. Suzuki and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981.