

## イソインドリンの大振幅運動

(日本大学 工学部) ○田中 誠一, 奥山 克彦, 鈴鹿 敢

【序論】 生体分子をはじめとしてフレキシブルな分子のもつ興味深い特性のひとつに Conformational Behavior がある。これは低いエネルギー障壁で隔てられたいくつかの異性体をやわらかな運動によって行き来する振る舞いのことである。これを解明するためには、立体配座異性体の存在を明らかにし、大振幅運動の解析を行うことが必要である。

我々は、ビスクロ化合物のひとつイソインドリンに、5員環先端の水素原子の配向によって Axial と Equatorial の立体配座異性体 (Fig. 1) が存在することを分光学的に見出し、昨年の分子構造総合討論会で報告した[1]。分子流中の電子スペクトルには、両異性体の 0-0 バンドに付随して低振動数で不規則な振動数間隔と複雑な強度分布をもつ振動構造 (Fig. 3) が現れていた。この分子の Conformational Behavior を解明するためには、この振動構造の解析が不可欠である。現在、それに挑戦している。

ふたつの異性体は、Fig. 2 に示した Puckering 運動と NH 反転運動によって変換される。したがって、厳密に Conformational Behavior を解明するためには2次元ポテンシャルが必要になる。しかし、解析の第一段階としては、より低振動数の運動となる Puckering 座標のみによる1次元解析を試みた。

【結果と考察】 Fig. 3 にこの分子の超音速分子流中で観測された蛍光励起スペクトルを示す。冷却効果が異なるキャリアー気体の違いにより、Equatorial構造に対応する振電遷移が完全に消失していることが分かる。ふたつの 0-0 バンドに付随して先に記した複雑な振動構造が現れている。他のビスクロ化合物の分光研究から[2-4]、この分子にもFig. 2の振動以外に Flapping ( $b_2 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) と Twisting ( $a_2 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) の低振動数振動があると予想される。しかし、 $S_0 \rightarrow S_1 \pi \pi^*$  電子遷移では、これらの振動方向に分子変形することはなく、大きな遷移強度では現れていない。したがって、イソインドリンでもFig. 3に現れている複雑な振動構造はそのほとんどが Puckering 運動によるものと推測される。また、NH反転運動も電子遷移による変化が大きいと予想され、振電遷移に現れてきてもよいが、予想振動数が  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  程度であり、Fig. 3 で観測された領域には含まれていないと考えられる。

我々は、Fig. 3 に現れているすべての振電準位を励起し単一振電準位 (SVL) 蛍光分光スペクトルを測定し、解析を試みてきた。かなり難解なものであったが、ひとつの光明を得た。Fig. 4 に示したSVL分散蛍光スペクトルは、Arジェットで消失する Equatorial構造の  $207 \text{ cm}^{-1}$  の振電準位と Axial構造の  $0^0$  準位 ( $+249 \text{ cm}^{-1}$ ) を励起したものである。二つの

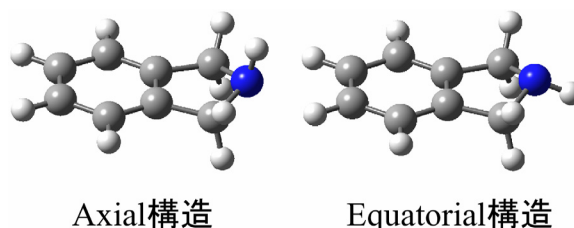


Fig. 1 立体分配座異性体

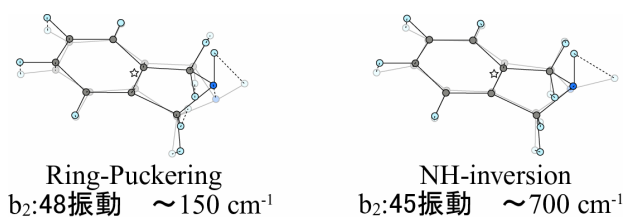


Fig. 2 異性化に関わる振動

スペクトルを比較すると、振動数間隔および強度分布について極めてよく似ていると考えられる。すなわち、二つの異性体を隔てる障壁をもつ非対称な二極小ポテンシャルで、これらの準位は同一の振電準位と考えられる。また、その視点で考えると、Fig. 3 で同じ強度の +306 cm<sup>-1</sup> と +310 cm<sup>-1</sup> のふたつの準位を励起した分散蛍光スペクトルも極めて似ている振電構造を与えており、ポテンシャル障壁の頂上付近の近接した二準位と考えることもできる。以上の仮定を表したポテンシャルが Fig. 5 の上である。S<sub>1</sub>状態における異性体のエネルギー差は 207 cm<sup>-1</sup>、障壁の高さは 268 cm<sup>-1</sup>ほどと推定される。また、遷移エネルギーからS<sub>0</sub>状態のポテンシャルを考えるとFig. 5 の下のようになり、異性体間のエネルギー差は 42 cm<sup>-1</sup>になる。MP2-FC/cc-pVQZによる構造最適化計算では 90.3 cm<sup>-1</sup>と求められており、計算精度を考慮すると合理的な値である。現在、以下のようなハミルトニアンを組み、調和振動子の波動関数を基底関数として振動数計算ならびにFranck-Condon計算を行なっている。

$$\hat{H} = -F \frac{d^2}{d\xi^2} + (A\xi^2 + B\xi^3 + \xi^4)$$

ここで、 $\xi$ は無次元の Puckering 座標、 $A$ 、 $B$ は未知定数である波数単位のポテンシャル定数、 $F$ は換算質量に対応する波数単位の定数である。運動エネルギー項の座標依存性は考慮していない。

討論会当日までは、さらに進んだ解析結果を提供できるものと考えている。

#### 【参考文献】

- [1] 田中 誠一、奥山 克彦、沼田 靖、鈴鹿 敢、2006 年度 分子構造総合討論会 4P107
- [2] Juan Yang, Martin Wagner, Katsuhiko Okuyama, Kevin Morris, Zane Arp, Jaebun Choo, Niklas Meinander, Ohyun Kwon, and Jaan Laane. *J. Chem. Phys.* **125**(3) (2006) 034308/1-034308/9.
- [3] Juan Yang, Katsuhiko Okuyama, Kevin Morris, Zane Arp, and Jaan Laane. *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 8290-8292.
- [4] Zane Arp, Niklas Meinander, Jaebun Choo, and Jaan Laane. *J. Chem. Phys.* **116** (15) (2002) 6648-6655.

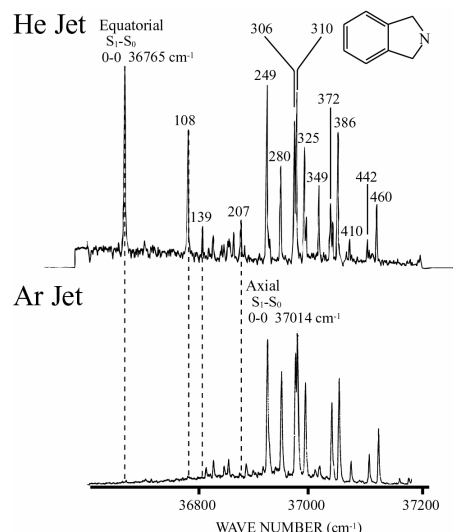


Fig. 3 蛍光励起スペクトル

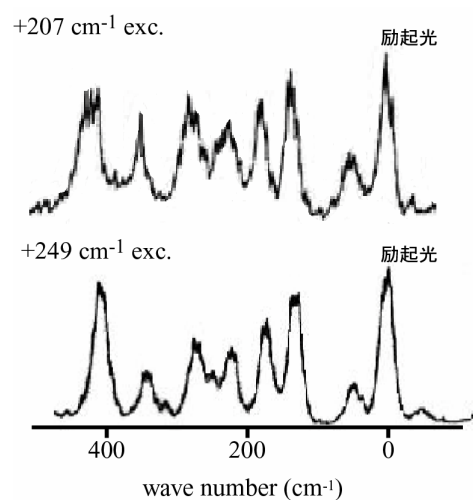


Fig. 4 SVL 分散蛍光スペクトル

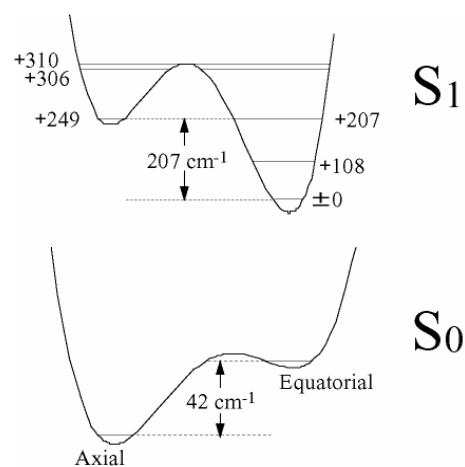


Fig. 5 予想されるポテンシャル