

イソインドリンの Puckering ポテンシャル検討

(日大院・工* 日大・工**) ○田中 誠一*、奥山 克彦**

【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。これを解明するには、立体配座異性体の存在を明らかにし、大振幅運動を解析する必要がある。

すでに我々はピシクロ化合物であるイソインドリンについて、Fig. 1 に示すような Axial と Equatorial 構造に相当する 2 つの立体配座異性体が存在することを分光学的に見出している^[1]。昨年の分子科学討論会では、超音速分子流中の電子スペクトルの解析結果から両異性体の安定エネルギー差を S_0 状態で 48 cm^{-1} 、 S_1 状態で 214 cm^{-1} であると結論を得て、この結果をもとに電子スペクトルに現れている振電遷移すべてを Puckering 運動のみと暫定的に帰属し、 S_1 状態のポテンシャル解析を行なった。現在、重水素置換体の電子スペクトルを新たに観測し、振電遷移の帰属とポテンシャル解析を再度挑戦している。また、既に観測している単一振電準位(SVL)分散蛍光スペクトルから S_0 状態のポテンシャル解析も試みているところである。

【結果と考察】前述したようにイソインドリンには 2 つの立体配座異性体が存在している。この結論は Fig. 2 に示した超音速分子流中の蛍光励起スペクトルの $+214\text{ cm}^{-1}$ と、 $+262\text{ cm}^{-1}$ の振電遷移を励起した SVL 分散蛍光スペクトルが同じ振動構造をもって現れていたことに起因している。昨年の段階ではこの事実をもとに「蛍光励起スペクトル中で観測されている振電遷移はすべて Puckering 運動のみ」と暫定的に帰属を行ないポテンシャル解析に挑戦した。しかし、該当する領域に多くの結合音と考えられる振電遷移を含んでいたことと、あくまで暫定的な帰属であったために十分な解析を行なうことができなかった。

そこで我々は S_1 状態よりも比較的情報量の多い S_0 状態について解析を行なうことにした。

Fig. 3 には、その S_0 状態の Puckering 運動ポテンシャル解析に必要な SVL 分散蛍光スペクトルの一部を示す。これらは蛍光励起で観測された Equatorial 構造に対応する振電遷移を励起したものである。両者に注目すると、 $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ の低振動数領域には蛍光励起スペクトルのような複雑

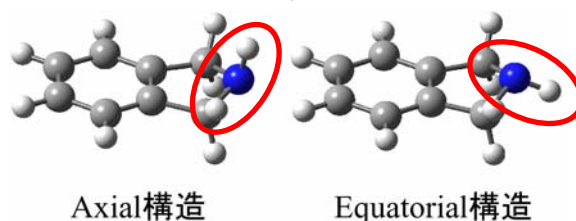


Fig. 1 立体配座異性体

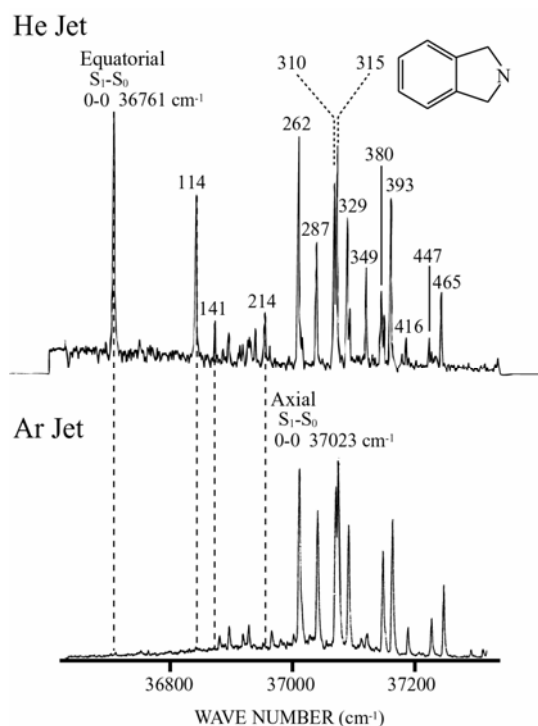


Fig. 2 蛍光励起スペクトル

な振動構造が現れていないことが分かる。他のピシクロ化合物の分光研究では、この領域には Puckering ($b_2 \sim 150 \text{ cm}^{-1}$)、Flapping ($b_2 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$)、Twisting ($a_2 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) 運動の3つの低振動数大振幅運動があることが知られている^[2-4]。しかし、Flapping と Twisting 運動は Puckering 運動との相互作用がなければ大きな遷移強度で現れてこない特徴をもっており、ここで観測されている振電遷移は Puckering 運動に関わっていると考えられる。この事実をもとに Equatorial 構造の Puckering 運動の帰属を行なった。その結果を図中、青のブラケットで示す。観測された振動数は1量子 127 cm^{-1} 、2量子 248 cm^{-1} 、3量子では 377 cm^{-1} となり調和的で、強度変化もフランクコンドンの的である。これは S_1 状態と比較して S_0 状態では障壁が非常に高く、非対称ダブルミニマム型ポテンシャルにおいて両極小位置に対して各量子準位が調和的になっているためと考えられる。なお、赤で示した 50 cm^{-1} 付近の弱い振電遷移から始まるブラケットについては、このような異常な低振動数で現れてくる振動は他のピシクロ化合物ではなく、基準振動数計算でも該当するものはない。さらに振動数間隔が先に青で示した Equatorial 構造の Puckering 運動のものと非常に近いことから、Axial 構造側への状態の染み出しにより観測された Axial の Puckering 運動による振電遷移と考えられる。

これらの結果をふまえ、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 S_0 状態のポテンシャル解析を行なっている。

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

ここで、 ξ は無次元の Puckering 座標、 A 、 B は障壁の値と、異性体間のエネルギー差に依存する波数単位の未知定数、 F は換算質量に対応する定数である。運動エネルギー項の座標依存性は考慮していない。また、D 体の蛍光励起スペクトルと、H 体との比較検討も現在行なっているところである。

討論会当日には、D 体の振動数も考慮し、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 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, Niklaas Meinander, Jaebun Choo, and Jaan Laane. *J. Chem. Phys.* **116** (15) (2002) 6648-6655.

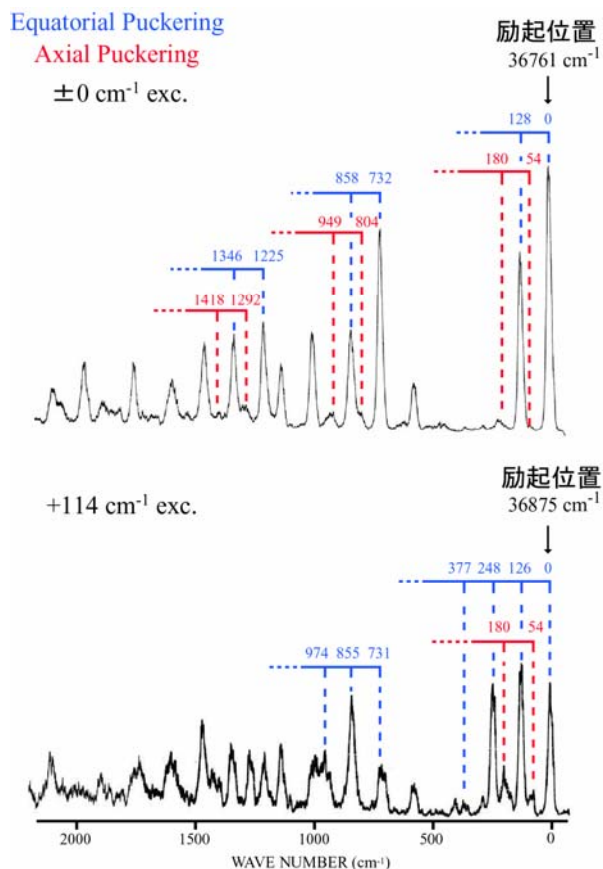


Fig. 3 SVL 分散蛍光スペクトル