

イソインドリンにおける Puckering 運動の同位体効果

(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。我々は過去5年間に渡ってこのConformational Behavior解析を目的とし、ビシクロ化合物イソインドリンを対象に分光研究を行ってきた。これまでの研究によってこの分子には、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し、 S_0 状態で 48 cm^{-1} Axial構造が、 S_1 状態では 214 cm^{-1} Equatorial構造が安定であることを分光学的に見出している^[1]。昨年の討論会では、単一振電準位(SVL)分散蛍光スペクトルの帰属結果から S_0 状態のPuckering運動がテンシャル解析を行い、報告した^[2]。今回、この分子のPuckering運動のさらなる解析を目指し、5員環先端の水素原子を重水素に置換したイソインドリン- d_1 を対象に、蛍光励起およびSVL分散蛍光スペクトルの観測を行った。その結果、複数の振電遷移で顕著な振動数変化を確認することができたので観測された電子スペクトルを交えてPuckering運動と同位体効果について報告する。

【結果と考察】Fig. 2に超音速分子流中のイソインドリンの蛍光励起スペクトルを示す。(a)が d_0 体、(b)が d_1 体のもとなる。全体的に大きな違いはないが、詳細に比較すると0-0 bandが二重になっており $+6\text{ cm}^{-1}$ に新たな振電遷移が現われていることが分かる。これと同様に $+261$ には $+266\text{ cm}^{-1}$ 、 $+288$ には $+294\text{ cm}^{-1}$ がそれぞれ対をなす形で現われている。

これらの振電遷移に関わる振動が重水素置換によって特に影響を受けたと考えられるが、

0-0 bandをはじめとする(b)で観測された振電遷移のほとんどが d_0 体の振動数と一致しており d_0 体と d_1 体が混在している可能性を示唆している。したがって正確な振動帰属を行うには(b)で観測されている振電遷移をそれぞれの分子種に分離する必要がある。そこで d_0 体の振電遷移と(b)で観測された振電遷移のSVL分散蛍光スペクトルをそれぞれ観測し、比較を行った。その結果を

Fig. 3に示す。(a)が d_0 体の0-0 band、(b)がFig. 2(b)で観測された $+6\text{ cm}^{-1}$ 、(c)が d_0 体の $+115\text{ cm}^{-1}$ 、(d)はFig. 2(b)で観測された $+115\text{ cm}^{-1}$ を励起したものとなる。なお図中点線のブラケットは d_0 体のPuckering運動で、赤がAxial体の青がEquatorial体のもとなる。まず(a)と(b)のスペクトルに注目すると強度分布は非常に良く似ているが(b)では振動数が僅かに減少していることが分かる。これは蛍光励起スペクトルで $+6\text{ cm}^{-1}$ すなわち

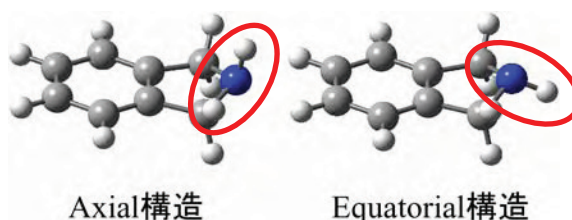


Fig. 1 立体配座異性体

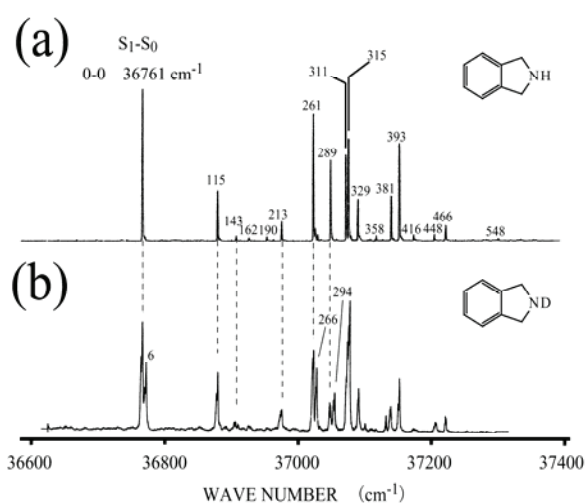


Fig. 2 蛍光励起スペクトル

36771 cm⁻¹に新たに観測された振電遷移がd₁体の0-0 bandであるためと考えられる。次に(c)と(d)に注目してみると、励起した振電準位は同じであるのに微妙に振動構造が異なっていることが分かる。さらに(c)のAxial、Equatorial両Puckering運動に対をなす形で(d)の振電遷移が現われているように見える。この(c)の振動構造を(d)から差し引いたところ(b)で観測されたd₁体の振動数に良く一致する振動数が得られた。また振動構造についても(c)とは振動数が僅かに異なるものの強度分布は非常に酷似しており、蛍光励起スペクトルで観測された振電準位がd₀体、d₁体ともに同じ振動数であったことから、(d)のスペクトルにはd₀体とd₁体が同時に観測されていると考えられる。これらの観測事実をもとにd₁体のPuckering運動について帰属を行った。その結果をFig. 3の赤と青の実線のブラケットで示す。赤がAxial体、青がEquatorial体となる。観測された振動数はAxial体で1量子122、2量子242 cm⁻¹ Equatorial体で1量子123、2量子244 cm⁻¹となりd₀体同様、調和的であった。しかし、振動数についてはd₀体よりも1量子準位で約5 cm⁻¹ 2量子準位で約10 cm⁻¹振動数が減少していた。Gaussian 03を用いた量子化学計算によると水素原子を重水素に置換したときPuckering運動の振動数はAxial体で96%、Equatorial体で97%に減少すると求められている。この結果はFig. 3で示した帰属結果と一致する。また、この領域に観測される可能性をもつほかの大振幅運動では振動数の低下が1%未満、もしくは変化なしと見積もられていることから、ここで現われた振動がPuckering運動であるさらなる確証を得た。

討論会当日はこの帰属をもとに行ったS₀状態のポテンシャル解析についても報告し、この分子のPuckering運動と同位体効果について議論したいと考えている^{[3]-[5]}。

【参考文献】

- [1] 田中 誠一、奥山 克彦、沼田 靖、鈴木 敢 2006年 分子構造総合討論会 4P107
- [2] 田中 誠一、奥山 克彦 2008年 分子科学討論会 3P049
- [3] 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.
- [4] Juan Yang, Katsuhiko Okuyama, Kevin Morris, Zane Arp, and Jaan Laane. *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 8290-8292.
- [5] Zane Arp, Niklas Meinander, Jaebun Choo, and Jaan Laane. *J. Chem. Phys.* **116** (15) (2002) 6648-6655.

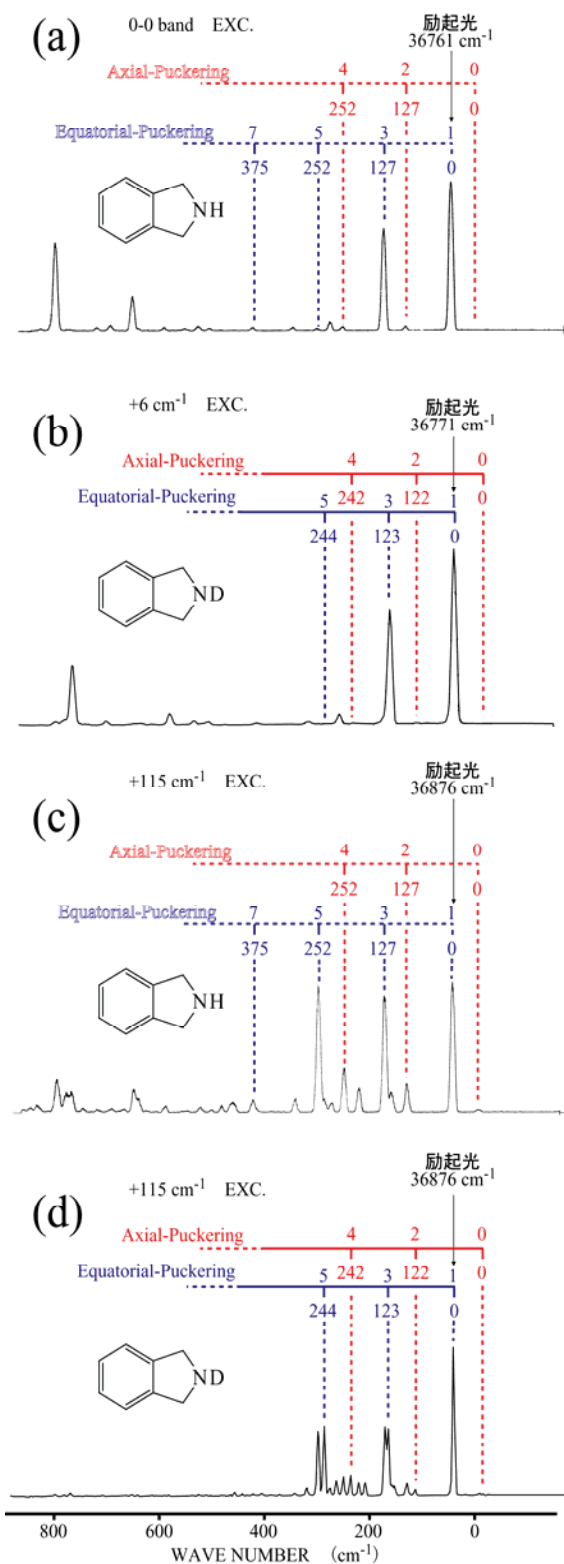


Fig. 3 SVL 分散蛍光スペクトル