

1-ヒドロキシテトラリンの配座異性体と弱い分子内 O-H \cdots π 水素結合(青山学院大理工¹, 東工大院理工²) ○磯崎 輔¹, 堤 裕一郎², 鈴木 正¹, 市村 禎二郎²

【序】

水素結合は分子の構造を決定する要因の一つである。従来の O-H \cdots O や O-H \cdots N 型の水素結合とは異なる, X-H \cdots π 型の水素結合が注目を集めている。この非古典的な水素結合は, その強度の弱さ故にこれまで注目されて来なかったが, 近年になって, 生体関連分子の機能発現に重要な役割を果たすという報告がされている。

ベンゼン環と飽和五員環, 六員環から成るインダン誘導体, テトラリン誘導体は, 弱い‘分子内’ X-H \cdots π 水素結合を理解するのに適した分子である。飽和環への置換基の導入により, 置換基の空間的な配置の違いに起因する配座異性体の存在が可能となる。その安定性は弱い分子内 X-H \cdots π 水素結合に影響を受けると考えられる。配座異性体の分子構造を実験的に明らかにすることは, 異性体特有の弱い水素結合の解明につながる。また, 飽和環部分への置換基の導入は大振幅振動への摂動となり, 異性体固有の低波数振動はポテンシャル曲面に反映される。

我々のグループでは, これまでに 1-アミノインダンと 2-アミノインダンについて研究を行ってきた。¹⁻³ 配座異性体の分子構造を分光学的に決定することにより, 弱い分子内 N-H \cdots π 水素結合の存在が示された。水素結合による安定化エネルギーは数 kJ mol⁻¹ と見積もられ, N-H \cdots π 水素結合の強度が分子の立体配座に依存することが明らかとなった。異性体で低波数振動の Franck-Condon 活性は異なり, Duschinsky 効果によるカップリング強度の違いに起因することがわかった。異性体固有のカップリングは, 水素結合様式の違いに依るものと理解された。

気相中において観測される配座異性体は, その安定性を反映し多様である。つまり, 観測された異性体の分子構造の同定を行い, その安定性を結合パラメータと関連付けて定量することで, 弱い分子内 X-H \cdots π 水素結合の本質を解明できるものと考えられる。本研究では, ジェット冷却した 1-ヒドロキシテトラリン(1HT)の電子スペクトルを測定し, 配座異性体の分子構造と弱い分子内 O-H \cdots π 水素結合について明らかとなった。⁴

【実験】

360 K に加熱した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。励起光源として, Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(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レーザー光を波長掃引しながら照射し, 蛍光を光電子増倍管で検出することによりレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトルを測定した。各振電バンドを励起し, 蛍光を分光器を通して観測することにより単一振電準位蛍光(SVLF)スペクトルを測定した。量子化学計算は, Gaussian 03 を用いて構造最適化と振動数計算を行った。

【結果・考察】

図 1 に, 1HT の LIF 励起スペクトルを示す。36799 cm⁻¹ に最も低波数のバンドが, 36938 cm⁻¹ に最も強度の大きいバンドが観測された。図中に破線で示すように, 振動構造が類似したバンドのシリーズが, 36799, 36938 cm⁻¹ から観測された。よって, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドをそれぞれ異性体 A, B の 0-0 バンドと帰属した。異性体の分子構造を帰属するために, SVLF スペクトルの測定を行った。図 2 に, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。これらのスペクトルで観測された振動構造はそれぞれ異なり, 36799, 36938 cm⁻¹ のバンドは別の異性体由来であることが確かめられた。特に, 低波数領域と 500-850 cm⁻¹ に違いが観測された。観測された振動構造は, 異性体の分子構造の違いに対して敏感であり, 振動バンドの詳細な帰属を通して分子構造の帰属を行うことが可能である。

量子化学計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) により構造最適化と振動数計算を行った。図 4 に示すように 6 種類の異性体の存在が示唆された。OH 基がエクアトリアル (I-III), アキシアル (IV-VI) に配座した異性体に対して, それぞれ OH 基の配向が異なる構造がエネルギー的に安定となった。Scuderi らは, 共鳴二光子イオン化スペクトルと量子化学計算 (B3LYP/6-31G(d,p)) から異性体の帰属を行い, 36799 , 36938 cm^{-1} のバンドに対応する異性体をそれぞれ VI, III と帰属した。⁵ しかしながら, 彼らの計算では OH 基の配向は考慮されておらず (異性体 III, VI のみについて計算), 我々の計算結果では異性体 III, VI は明らかに不安定であり, 振動バンドの帰属を基にした異性体の正確な帰属が必要である。

SVLF スペクトルと振動数計算の結果を比較検討することにより, 振動バンドの帰属を行った。異性体 A, B の SVLF スペクトルの振動バンドは, それぞれエクアトリアル体 (I-III), アキシアル体 (IV-VI) の計算により, よく再現することができた。同一の配座 (エクアトリアル, アキシアル) における振動数計算結果は極めて似ており, 最終的には, 他の基底関数 (B3LYP/cc-pVTZ, MP2/6-311+G(d,p)) における計算結果も含めて, エネルギー的な考察から異性体 A, B をそれぞれ I, V と帰属することができた。

観測された安定な異性体 I, V では, OH 基の水素原子がベンゼン環の方を向いており, 弱い分子内 O-H $\cdots\pi$ 水素結合の存在が示された。異性体の相対的な安定性が水素結合強度を反映するものとする, 水素結合による安定化エネルギーは約 $350\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ と見積もられた。

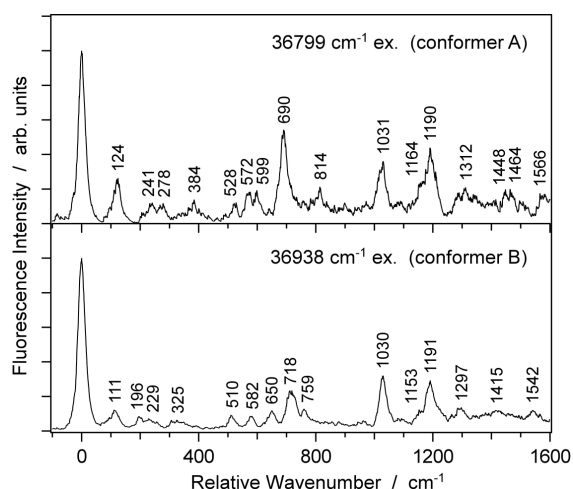


図 2. SVLF spectra following excitation of the bands at 36799 and 36938 cm^{-1} .

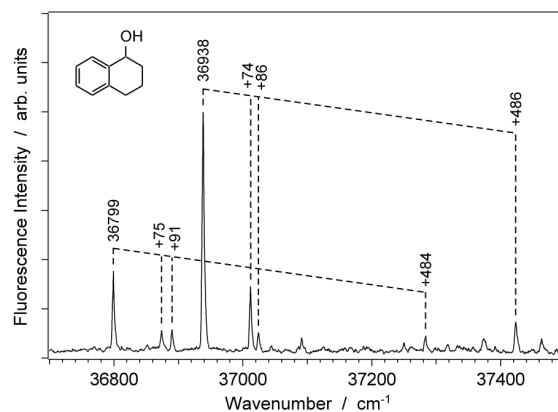


図 1. LIF excitation spectrum of jet-cooled 1-HT under the condition of Ar (1.5 atm) and $X/D = 15$. Vibronic bands corresponding to the conformers A and B are indicated by dashed lines.

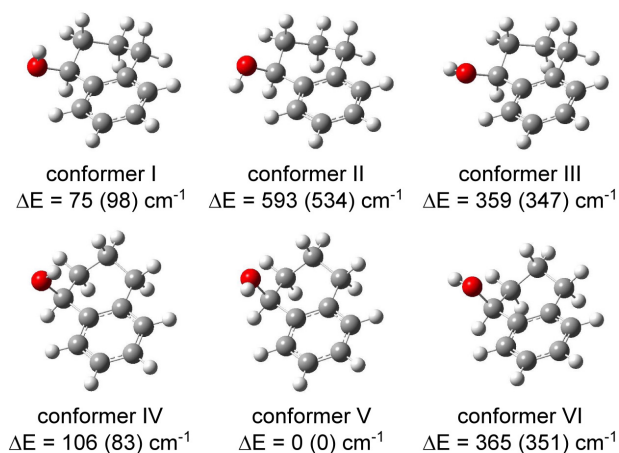


図 3. Fully optimized structures of the six conformers calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. Energies relative to the most stable conformer are given, and the values in the parentheses are the energies with zero-point energy corrections.

References

- [1] 磯崎 輔, 分光研究, **2009**, 58, 62.
- [2] H. Iga, T. Isozaki, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5981.
- [3] T. Isozaki, H. Iga, T. Suzuki, and T. Ichimura, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 214304.
- [4] T. Isozaki, Y. Tsutsumi, T. Suzuki, and T. Ichimura, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
- [5] D. Scuderi, A. Paladini, M. Satta, D. Catone, A. Filippi, S. Piccirillo, M. Speranza, A. G. Guidoni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 2806.