

1-アミノテトラリンの配座異性体と弱い分子内 N-H $\cdots\pi$ 水素結合

(青山学院大理工) ○磯崎 輔, 尾崎奏美, 高橋遥加, 鈴木 正

【序】

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 $\cdots\pi$ 水素結合を理解するのに適した分子である.¹⁻⁴ 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 $\cdots\pi$ 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, 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 $\cdots\pi$ 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 $\cdots\pi$ 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因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 $\cdots\pi$ 水素結合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-アミノテトラリン (1AT) 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 N-H $\cdots\pi$ 水素結合について明らかにすることを目的とした.

【実験】

減圧蒸留により精製した試料を加熱して, キャリアガスに混入した. 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, $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 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, UV-UV ホールバーニング (HB), 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 09 を用いて行った.

【結果・考察】

図 1(a)に, 1AT の LIF 励起スペクトルを示す. 36712 cm^{-1} に最も低波数のバンドが, 36804 cm^{-1} に最も強度の大きいバンドが観測された. 低波数領域でのスペクトル構造は非常に複雑であり, 複

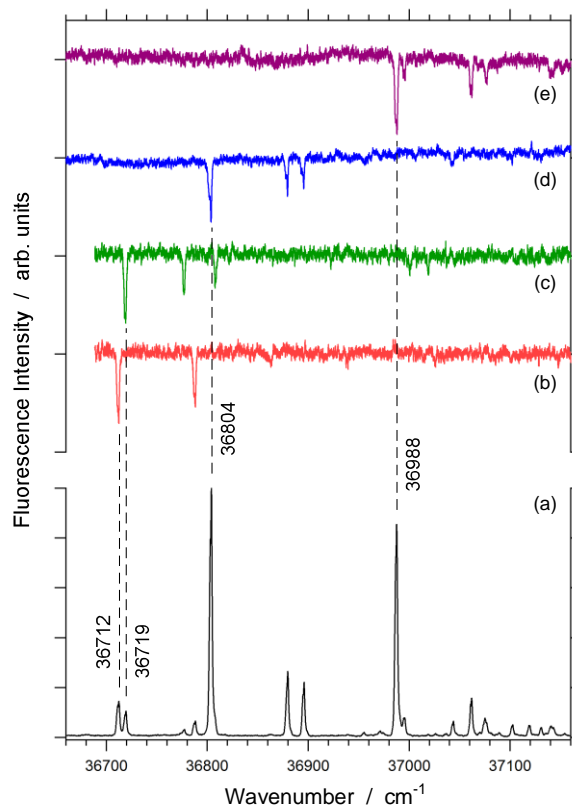


図 1. (a) LIF excitation spectrum of jet-cooled 1AT under the condition of Ar (1.5 atm) and $X/D = 20$, and UV-UV hole-burning spectra obtained by probing the bands at (b) 36712, (c) 36719, (d) 36804, and (e) 36988 cm^{-1} .

数の異性体に由来するバンドが観測されていると考えられる。異性体の分子構造と振動構造を帰属するために、HB, SVLF スペクトルの測定を行った。LIF 励起スペクトルで観測された主なバンドは、図 1(b)-(e)の HB スペクトルでそれぞれ観測された。すなわち、1AT では 4 種類の異性体が存在することが明らかとなった。それぞれの HB スペクトルにおいて、最も低波数側に観測された 36712, 36719, 36804, 36988 cm^{-1} のバンドを 4 種類の異性体の 0-0 バンドと帰属した。 S_1 状態の低波数領域での振動構造は各異性体で大きく異なり、ポテンシャル局面の違いを反映しているものと考えられる。図 2 に、36712, 36719, 36804, 36988 cm^{-1} のバンドを励起して得られた SVLF スペクトルを示す。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 (ω B97XD/aug-cc-pVDZ) 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。NH₂ 基がアキシアル (A-C), エクアトリアル (D-F) に配座した異性体に対して、それぞれ NH₂ 基の配向が異なる構造がエネルギー的に安定となった。他の基底関数 (6-311+G(d,p), cc-pVTZ など) を用いた計算も行ったが、いずれの場合も最安定な異性体は D であった。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。同一の配座 (アキシアル, エクアトリアル) における振動数計算結果は極めて似ていたが、

36712, 36988 cm^{-1} のバンドはアキシアル体、36719, 36804 cm^{-1} のバンドはエクアトリアル体にそれぞれ由来することがわかった。今後、安定化エネルギーと電子遷移エネルギーの考察も行い異性体の分子構造を帰属し、弱い分子内 N-H $\cdots\pi$ 水素結合について議論する。

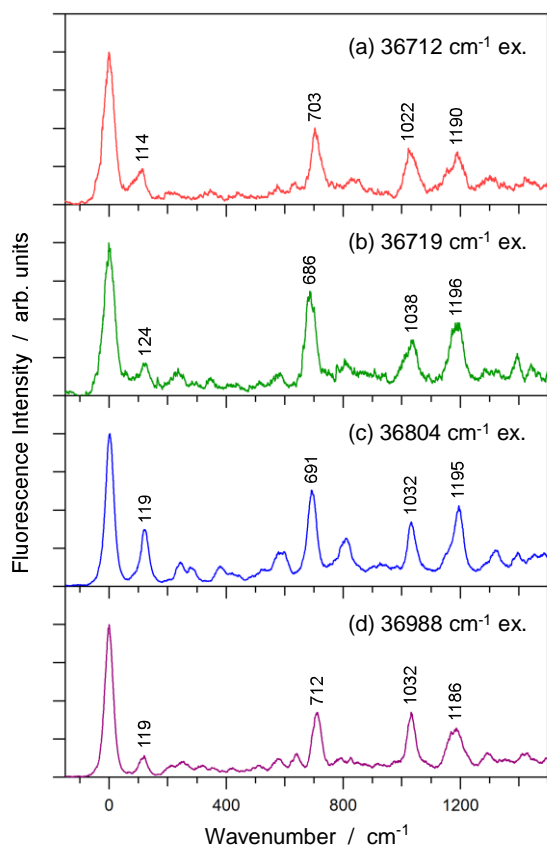


図 2. SVLF spectra following excitation of the bands at (a) 36712, (b) 36719, (c) 36804, and (d) 36988 cm^{-1} .

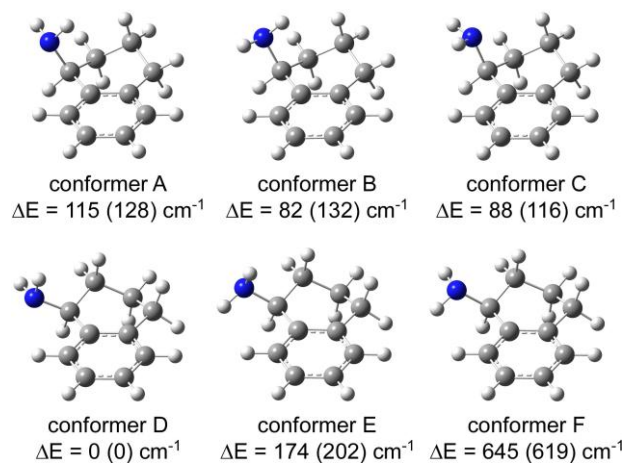


図 3. Fully optimized structures of the six conformers calculated at the ω B97XD/aug-cc-pVDZ level. Energies relative to the most stable conformer are given, and the values in the parentheses are the energies with zero-point energy corrections.

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.*, **2010**, 495, 175.