

1P018

イソインドリン Axial 体および Equatorial 体の断熱イオン化エネルギー測定

(日大院工¹, 日大工²) 佐藤 貴俊^{1, 2}, 奥山 克彦²

Measurement of Adiabatic Ionization Energy for Axial and Equatorial Conformers of Jet-Cooled Isoindoline.

(Nihon Univ.¹, Nihon Univ.²) Takatoshi Sato¹, Katsuhiko Okuyama²

【序】我々の研究室ではここ数年間、飽和 5 員環が縮環したビシクロ化合物の大振幅運動を分光学的に研究している¹⁾。その中でも生体関連分子であるイソインドリンでは Puckring 運動または反転運動を異性化座標とする Axial 体および Equatorial 体を見出し (Fig. 1), 基底電子状態 (S_0) で 47.7 cm^{-1} (571 J mol^{-1}) Axial 体が安定であること, 最低励起一重項状態 (S_1) では 214.7 cm^{-1} (2256 J mol^{-1}) Equatorial 体が安定であることを見出している (Fig. 2)^{2), 3)}。安定構造を定める要因には

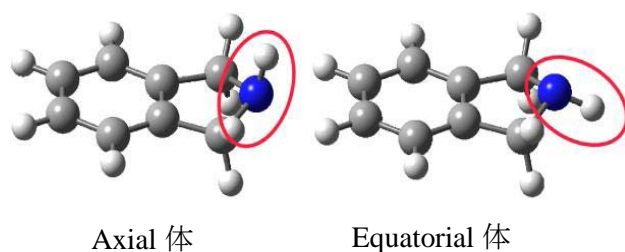


Fig. 1 立体配座異性体

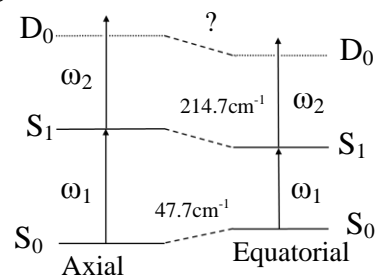


Fig. 2 エネルギーダイアグラム

窒素上の孤立電子対とベンゼン環 π 電子との電子共役が深く関わっており, この分子は電子状態の変化により鋭敏に安定構造やエネルギー差を変化させているものと推察される。

そこで我々は「それならば電子が 1 個抜けた陽イオン基底電子状態ではどうなるであろうか」という点に興味をもち, 本研究の目的をそれぞれの異性体の断熱イオン化エネルギー (IP_0) を Two-Color ($1+1'$) イオン化法により波数精度で求めることにした。この分子は今まで He (I) 光電子分光スペクトルの報告はなく, IP_0 の値はわかっていない。また類似化合物であるインドリンにおいては異性体発生の状況は同じであるにもかかわらず, 単一の IP_0 すなわち 7.45 eV のみが報告されている⁴⁾。このことは実験的に異性体を分離できなかったのか, または異性体が存在しないことを意味している。

陽イオン基底状態に特に興味を向ける理由は, 電子がどこから抜けるかにより構造が変化するからである。極端なものはなし, 窒素の孤立電子対から抜けるとアンモニアとの類似性から 2 つのメチレン炭素と窒素がつくる平面と NH 結合は同一平面になり反転運動はなくなる。その結果 5 員環の Puckered 構造は変わらないが, 異性体は発生しなくなる。 IP_0 は S_0 状態のエネルギー差になる。

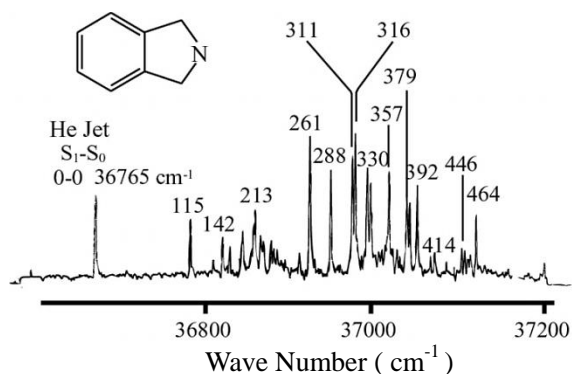


Fig. 3 蛍光励起スペクトル

一方, ベンゼン環 π 電子から抜けると状況は S_0 - S_1 状態と変わらず異性体は発生する。しかし電子共役の状況は変化するから, どちらが安定な異性体になるのか, エネルギー差はどれくらいになるのか測定しなければわからないことになる。

【実験】 今回の実験は、質量選別 Two-Color (1+1') イオン化法を用いて IP_0 の測定を行った。Fig. 3 は横軸に Wave Number をとった Jet 中の蛍光励起スペクトルである。ここで示されている 36765 cm^{-1} は Equatorial 体の S_0 - S_1 電子遷移 0-0 バンド、 261 cm^{-1} のバンドは Axial 体の 0-0 バンドである。

はじめに第一のレーザー光 ω_1 をイソインドリン Equatorial 体の 0-0 バンド (36765 cm^{-1}) に固定し、共軸上の反対側から第二のレーザー光 ω_2 を導入した。遷移の模式図は Fig. 2 のとおりである。 ω_1 の光を ω_2 に対して 8 ns だけ先に入射している。これは $\omega_1 + \omega_2$ によるイオン化で S_1 励起をイオン化より先に起こすためである。2つの光の強度の選択については、 ω_1 の光で S_0 - S_1 の 1 光子励起のみが起こり、同時に (正確には 8 ns だけ遅れて) ω_2 の光で 1 光子イオン化が起こればよい。しかし、強度選択を間違えると ω_1 による 2 光子イオン化あるいは ω_2 による 2 光子イオン化も混入してくる。これらの量を最小にしなければいけない。 $\omega_1 + \omega_2$ によるイオン化量を、 ω_1 のみと ω_2 のみによるイオン化量で割った値を Enhancement という。これを最大に保つ強度選択が必要である。本実験では、共軸条件と Enhancement を最大にする条件を保ちながら、 ω_2 の光の波長を掃引した。

【結果と考察】 今回の測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 は横軸に $\omega_1 + \omega_2$ のイオン化エネルギーを、eV 単位で、縦軸には Enhancement をとった。スペクトル中の Enhancement の上下は、陽イオン状態の振動構造が階段状にスペクトルとして現れていると考えられる。 ω_2 波長 327.5 nm ($\omega_1 + \omega_2 = 8.35\text{ eV}$) から始め、340 nm ($\omega_1 + \omega_2 = 8.203\text{ eV}$) まで 5 種類の色素に渡り波長掃引を行った。しかし、今回測定した最低エネルギーの 8.203 eV において

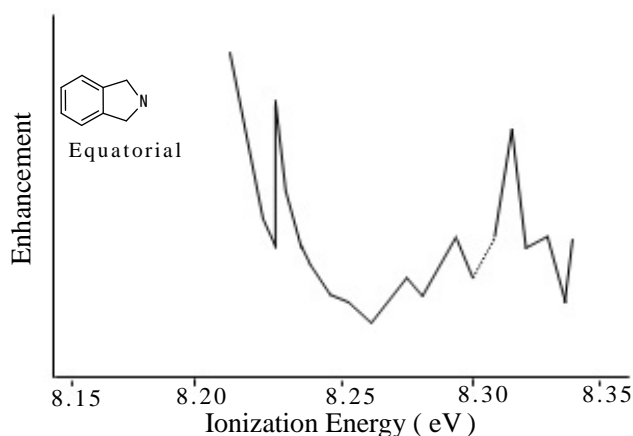


Fig. 4 Two-Color (1+1')イオン化スペクトル

でも Enhancement の低下は見つけられなかった。それは、イソインドリン Equatorial 体の断熱イオン化エネルギーが、8.203 eV よりもさらに低いところにあることを示している。類似化合物であるインドリンは、 IP_0 が 7.45 eV である。この分子では、イソインドリンと比べ窒素の孤立電子対がベンゼン環に近く、電子共役が大きいと予想され、その結果この値になっていると考えられる。したがって、電子共役のより小さいイソインドリンでは、この値よりも大きな値を取ることが予想される。すなわち、イソインドリンの IP_0 は、8.203 eV よりも小さく、7.45 eV よりも大きい範囲にあると考えられる。それは今回の結果から絞り込まれたことになる。以上のことから、今後の課題は、 ω_2 を 8.203 eV より低エネルギー側まで波長掃引し、Equatorial 体の IP_0 を特定すること、Axial 体でも同様に IP_0 を見出すことのふたつである。

【参考文献】

- 1) 田中, 奥山, 鈴鹿, 分子科学討論会 2007 (仙台), 2P100. : 田中, 奥山, 分子科学討論会 2008 (福岡), 3P049. : 田中, 奥山, 分子科学討論会 2009 (名古屋), 2P022. : 田中, 奥山, 分子科学 討論会 2010 (大阪), 2P010.
- 2) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem Phys.*, **132**, 164309 (2010).
- 3) S. Tanaka, and K. Okuyama, *J. Chem Phys.*, **134**, 084311 (2011).
- 4) J. L. Lin, R. H. Wu, and W. B. Tzeng, *J. Chem Phys.*, **118**, 10034 (2003).