

生理活性分子グアイアズレン回転異性体の分光学的帰属

(日大院工) ○本白 正周、奥山 克彦、沼田 靖、鈴鹿 敢

【序論】グアイアズレンは、生理活性作用の高い分子である。我々の研究室では、特異的な生理活性作用と分光学的性質になんらかの相関関係を見出すことを目的に、ここ数年間この分子を研究対象にしてきた。

ジェット冷却されたグアイアズレンの $S_2 \leftarrow S_0$ 電子スペクトルは、図 1 に示すように主だった振電遷移が間隔 107 cm^{-1} の二重構造で現われる。このような構造は、極めて構造の似ている異性体の存在を示し 7 員環側のイソプロピル基の向きによる回転異性体と考えられる。今回我々は、SVL 蛍光分光法、ホールバーニング分光法および Gaussian 98 を用いて回転異性体の分光学的な絶対帰属を試みた。さらに、 $S_1 \leftarrow S_0$ 電子遷移領域においてもホールバーニング分光法で観測したので、その結果も報告する。

【実験方法】本実験は、超音速分子流レーザー分光法を用いた。試料温度を 100°C まで加熱し、キャリアーガスである 5 気圧の He と混合させた。この条件下において、SVL (単一振電準位) 蛍光分光法およびホールバーニング分光法を行った。Gaussian 98 は、グアイアズレンにおける異性体 A、B の構造最適化と基底状態における振動数を求めるために用いた。これを観測値と比較することで帰属を行った。

【結果と考察】図 1 に観測されたグアイアズレンの $S_2 \leftarrow S_0$ 電子遷移領域における分子流中で観測された蛍光励起スペクトルを示す。スペクトル中に現われている 5 つの振電遷移すべてが間隔 107 cm^{-1} の二重構造で現われている。最も低エネルギー側の二重構造がそれぞれの異性体の 0-0 バンドと考えられ、暫定的に左側を異性体 A、右側を B とした。ここで、現われている振電遷移は 5 種類だけであり、この領域を見る限り 2 つの異性体で大きな振動数の差を示す特性振動は現われていないことになる。そこで、それぞれの振電準位を励起することで SVL 蛍光分光スペクトルを測定し、現われる S_0 状態の振動の中で異性体を特性する振動を探した。図 2 に異性体 A、B の 0-0 準位を励起した SVL 蛍光スペクトルを示す。2 つのスペクトルの振電構造は、出現位置および強度に関し、極めて良く似ている。しかし、↓で示す 3 つの振電遷移について、強度比は同等であり他に相当するものがないことから、同一の基準振動と考えられるが振動数差は大きい。従って、これらを特性振動と考えた。次に、Gaussian 98 により構造最適化を行い、現われた 2 つの

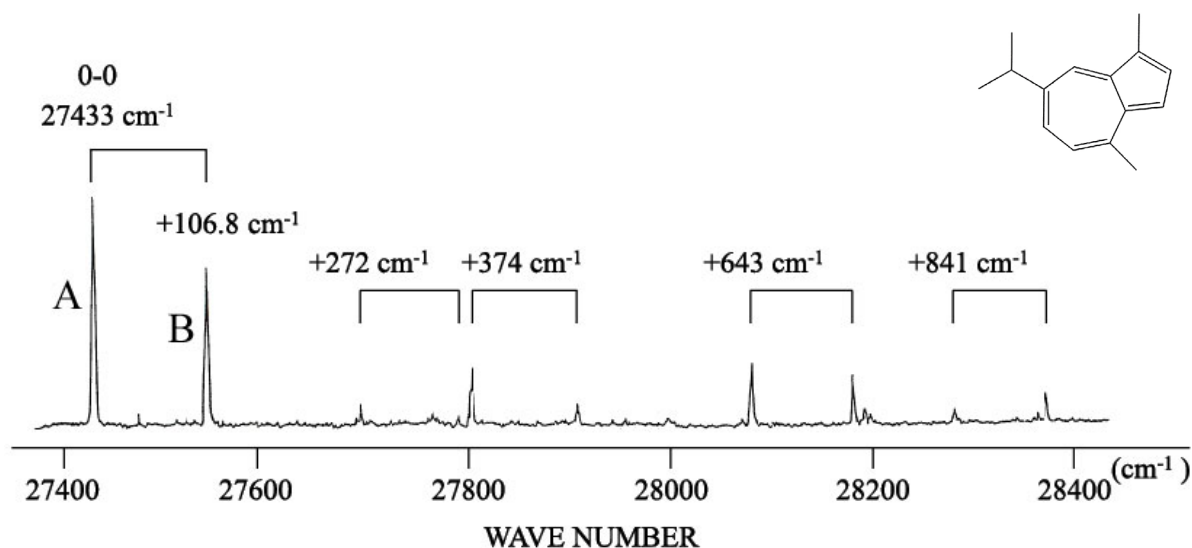


図 1 $S_2 \leftarrow S_0$ 電子遷移領域における蛍光励起スペクトル

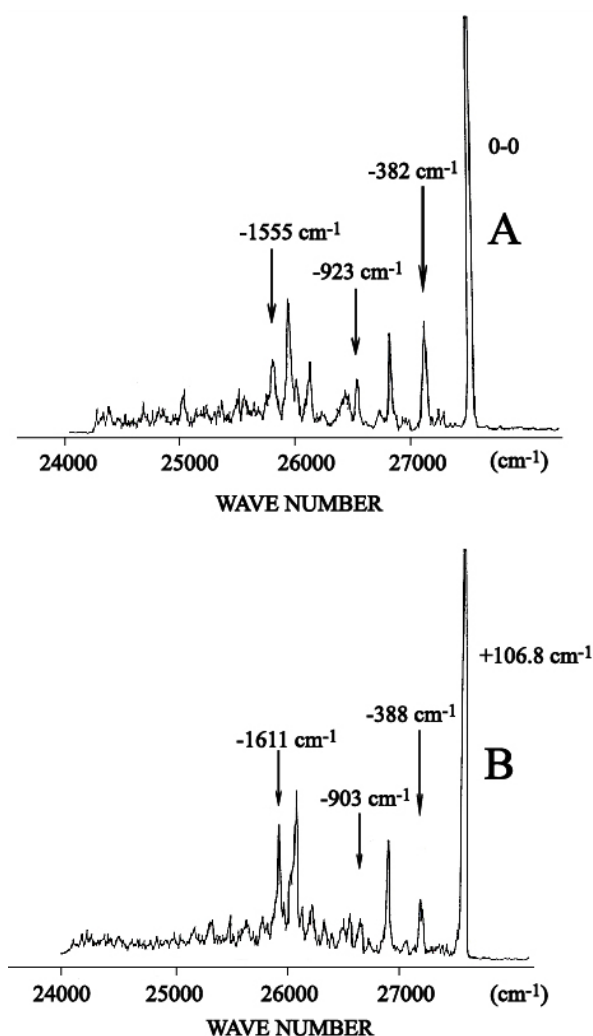


図2 異性体 A、B 励起の
SVL 蛍光スペクトル

A		B	
観測値 (cm ⁻¹)	計算値 (cm ⁻¹)	観測値 (cm ⁻¹)	計算値 (cm ⁻¹)
382	387	388	391
662	661	660	666
923	926	903	902
1282	1294	1298	1289
1432	1433	1431	1434
1555	1554	1611	1611

表1 S₀ 状態における振動数の観測値と計算値

異性体について、それぞれ振動数を求めた。その値を図2のSVL 蛍光スペクトルで観測された振動数と比較した。その結果を表1に示す。ほとんどすべての振動で振動数はほぼ一致し、特性振動から図3に示すようにグアイアズレンの回転異性体の構造と異性体A、Bが対応することが明らかになった。すなわち、Aの回転異性体はイソプロピル基が5員環の方向を向いている構造であり、Bはイソプロピル基がこれとは逆の方を向いた構造と帰属した。図4に902 cm⁻¹における振動ベクトルの振幅を3倍に拡大して示した。これを見ると、イソプロピル基のみが激しく振動しており、置かれた環境の違いにより振動数差が大きくなったことが直観的に納得できる。

また、MM2 レベルの計算では、A、B 異性体間のエネルギー差は20 cm⁻¹ (0.055 kcal / mol) と極めて小さく求められた。図1の二重構造の強度比がほぼ等しいことと一致している。また、障壁については1410 cm⁻¹ (4.028 kcal / mol) と計算された。この値は、Gaussian 98 や分光実験で検証の必要はあると考えられるが、比較的大きな値である。

さらに、S₁←S₀ 電子遷移領域の振電構造もホールバーニングスペクトルも測定したので討論会当日に報告したいと考えている。

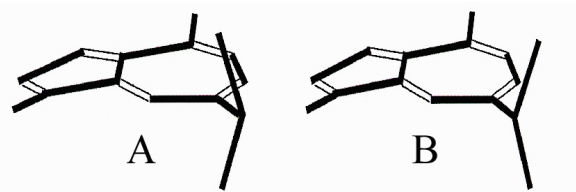


図3 構造最適化された
グアイアズレンの回転異性体

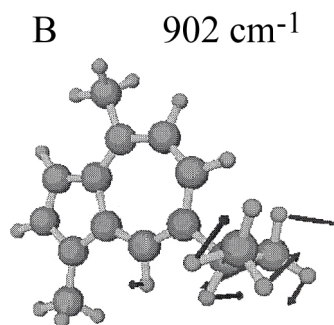


図4 異性体 B の 902 cm⁻¹ における
振動ベクトルと振幅