

4D13 ジェット冷却したアミノフェノールのイオン化検出赤外スペクトル —倍音分光による回転異性体の帰属

(東工大資源研¹・JST/PRESTO²・オタゴ大化³) 藤井正明¹・○石内俊一^{1,2}・篠崎美名子¹・Timothy W. Robinson³・Henrik G. Kjaergaard³

【緒言】近年、超音速ジェット中での生体関連分子の分光研究が注目されている。生体関連分子には単結合周りの回転による様々なコンフォーマーが共存しており、それらを明瞭に区別できる超音速ジェット中ではそれらの構造を識別することが重要な研究課題である。コンフォーマー間では電子遷移エネルギーが数十~200 cm⁻¹程度異なっており、特にフェノール類のOH基の配向に基づく回転異性体は超音速ジェットレーザー分光法の出現以来詳しく研究されている。しかし、電子遷移からその構造を容易に帰属することは困難である。構造を議論する上では振動分光が適しているが、回転異性体では分子内水素結合を形成するような例外を除けば、異性体間での振動構造の差はほとんどなく、やはり振動分光でもその構造の帰属は困難であった。これは、異性体間でOH基の配向の差こそあれ、結合強度(結合距離)には観測に掛かるほどの差がないことを意味している。しかし、精密な*ab initio*計算を行うと、僅かながら結合距離に差が見受けられる。このような結合強度の僅かな差は、振動ポテンシャルの高エネルギー領域、詰まり、高次倍音領域で振動数の差として明瞭に観測されるのではないかと着想した。そこで本研究では神経伝達物質の基本骨格を有するo-, m-, p-アミノフェノールを試料とし、OH伸縮振動4倍音領域までの振動スペクトルを測定した。併せて、ローカルモードモデルに基づいた非調和ポテンシャル曲線を*ab initio*計算により求め、高次倍音振動数を計算し、実験結果と比較した。

【実験】超音速ジェット中という極めて希薄な条件下で、非常に遷移強度の小さい高次倍音振動を観測するには、極めて高感度な振動分光法が必要である。そこで以前に我々が開発したイオン化検出赤外分光法を用いた(図1)。この方法では波長可変赤外レーザーによって生成した振動励起分子を紫外レーザーで選択的にイオン化し検出する。紫外レーザーを試料分子のイオン化ポテンシャルの1/2よりも長波長に固定し、強度を適切に調節することにより、振動励起分子の選択イオン化が可能となる。

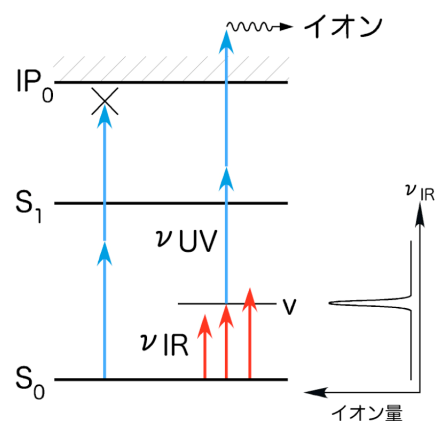


図1 イオン化検出赤外分光法の原理

【理論計算】CH, NH, OH伸縮振動の高次倍音振動は他の低振動数モードとのカップリングが弱いので、それらを無視することがよい近似となる。また、CH, OH振動はそれぞれが独立したローカルモードとして取り扱え、Morse振動子として近似した。Morse振動子のエネルギー準位は

$$(E_v - E_0)/hc = v\tilde{\omega} - (v^2 + v)\tilde{\omega}\chi \quad (1)$$

で与えられる。 $\tilde{\omega}$ 及び $\tilde{\omega}\chi$ はローカルモード振動数及び非調和パラメーターである。NH 振動は2つの非調和振動子の調和カップリングローカルモードモデルとして扱った。 $\tilde{\omega}$ 及び $\tilde{\omega}\chi$ はB3LYP/6-311++G(2d,2p)で求めた非調和ポテンシャル曲線を Morse 関数にフィッティングして求めた。

【結果と考察】図2に m-アミノフェノールの OH 伸縮振動 2～4 倍音のイオン化検出赤外スペクトルを示す。振動量子数の増加に伴い振動バンドが2本に分裂していく様子が明瞭に観測された。m-アミノフェノールには OH の配向により2つの回転異性体 (cis-体と trans-体) の共存が期待されるが、4倍音で観測された2本のバンドはそれぞれの回転異性体に由来するものと考えられる。

B3LYP/6-311++G(2d,2p)でそれぞれの最適化構造を計算すると、O-H 結合距離に 0.02 mÅ と僅かではあるが差があり (cis>trans)、実験結果はこのような非常に小さい結合エネルギーの差を極めて鋭敏に反映していると言える。この結果から、低波数側のバンドを cis-体、高波数側を trans-体と直感的に帰属できるが、さらに高精度な振動計算を行い、この帰属が正しいことを確認した。

図3に o-アミノフェノールのローカルミニマム構造を示す。最安定構造は trans-体であるが、cis-体では C-O 軸および C-N 軸の回転にともなう振動 (trans-体への異性化座標) において虚数振動数が得られ、2つの異性体の共存は疑わしい。図4に o-アミノフェノールの OH 伸縮振動 4倍音のイオン化検出赤外スペクトルを m-体と共に示す。一見して分かるように o-体では1本のバンドのみが観測された。従って o-体は単一種であり、振動計算との比較により trans-体のみが存在していると結論した。

以上のように倍音分光は結合力に極僅かな差しかない回転異性体などのコンフォーマーの帰属に大きな威力を発揮することが示された。また、m-体で示したように、振動計算より遙かに安価な構造最適化計算だけでも結合距離の差から振動スペクトルを直感的に帰属できるということは有意義である。

【参考文献】J. Phys. Chem. A **108**, 4420-4427 (2004).

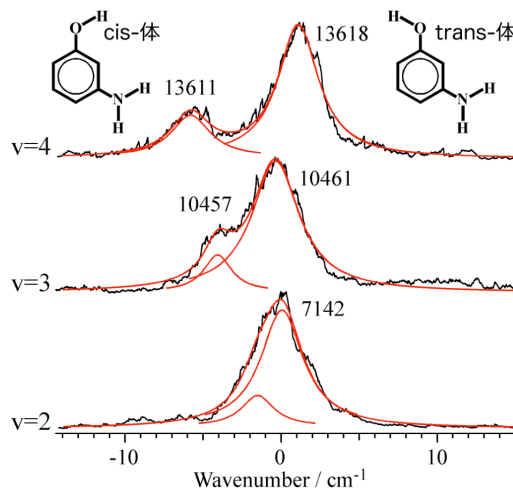


図2 m-アミノフェノールOH振動のイオン化検出赤外スペクトル

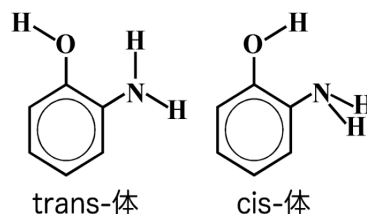


図3 o-アミノフェノールのローカルミニマム構造

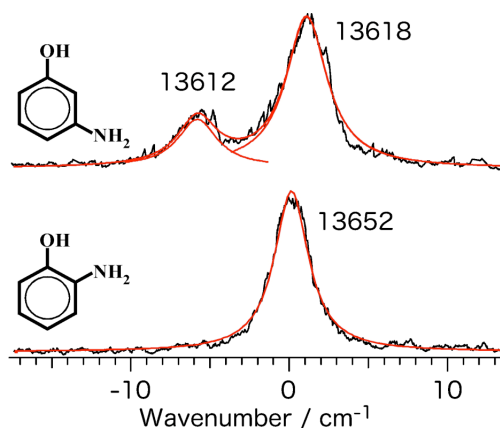


図4 m-, o-アミノフェノールOH振動4倍音の比較