

## 2A07

### 低温マトリックス単離した *o*-フルオロアニソールの *trans* 体と *non-planar* 体の異性化反応

(東工大院理工<sup>1</sup> 群馬高専<sup>2</sup>) 磯崎 輔<sup>1</sup>, 酒田耕作<sup>1</sup>, 鈴木 正<sup>1</sup>, 市村禎二郎<sup>1</sup>,  
辻 和秀<sup>2</sup>, 渋谷一彦<sup>1</sup>

【序】分子内異性はたんぱく質の立体構造や分子機能の発現とも関連し重要である。複雑系における分子の性質を理解するために、その基本ユニットとなる分子の立体構造、励起状態ダイナミクスを解明することが必要である。アニソール誘導体には、メキシ基 ( $\text{OCH}_3$ ) の配向の違いにより *cis*, *trans* 体のような異性体が存在することが知られている。特に、*o*-体においてはエネルギー的に最安定な *trans* 体以外にも、*non-planar* 体が準安定構造として存在することが示唆されている。しかし、その報告例は極めて少なく、帰属の正当性および異性体間の反応ダイナミクスを解明することが必要である。分子内回転異性体を分離して観測するのに、低温マトリックス単離赤外分光法が有効である。本研究では、低温マトリックス単離法を用いて *o*-フルオロアニソール (FA) の IR スペクトルを測定した。得られたスペクトルを量子化学計算の結果と比較検討し、紫外光照射により最安定構造である *trans* 体から異性化反応が起こり、*non-planar* 体が生成することを初めて明らかにした。加えて、 $S_0$ ,  $S_1$  状態における異性化反応のダイナミクスが明らかとなったので報告する[1]。

【実験】脱気した試料を Ar で 3000 倍に希釈して、約 16 K に冷却した CsI 基板に吹き付けてマトリックスを作成した。IR スペクトルの測定はフーリエ変換型赤外分光光度計を用いて、分解能  $0.25 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 100 回で行った。紫外光照射の実験では、高圧水銀灯からの光をフィルター ( $\lambda > 240 \text{ nm}$ ) を通して試料に照射した。量子化学計算は Gaussian 03 を用いて構造最適化および振動数計算を行った。

【結果・考察】図 1(a)に Ar マトリックス中で測定した *o*-FA の IR スペクトルを示す。観測されたバンドの帰属を行うために、量子化学計算を行った。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) により構造最適化計算を行ったところ、*trans* 体と *non-planar* 体の 2 つの構造が得られた (図 2)。測定したスペクトルを *trans* 体の振動解析の結果 (図 1(b)) と比較したところ、赤外吸収強度・ピーク位置がよく再現されており、図 1(a)で観測されたバンドを *trans* 体によるものと帰属した。マトリックスの温度を上げて IR スペクトルを測定したが、スペクトルに変化は見られなかった。

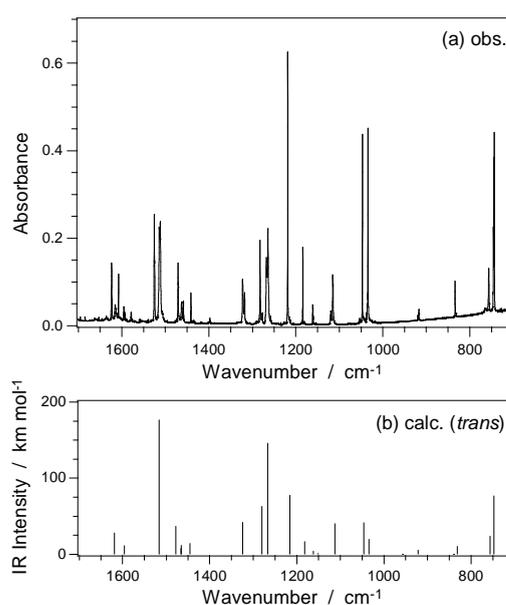


図 1. Ar マトリックス中で測定した *o*-FA の IR スペクトル(a)と *trans* 体の振動解析結果(b)

試料に紫外光を 30 分間照射し、その後 IR スペクトルを測定した。紫外光照射前後の差スペクトルを図 3(a)に示す。スペクトル中の上向きのピークは赤外吸収の増加を、下向きのピークは減少を示している。光照射により *trans* 体が減少し、新たに生成物ができていることがわかる。生成物のピークを *non-planar* 体の振動解析の結果 (図 3(b))と比較したところ、赤外吸収強度・ピーク位置がよく再現されており、生成物は *non-planar* 体であると帰属した。紫外光照射により、最安定構造である *trans* 体から異性化反応が起こり、*non-planar* 体が生成することが初めてわかった。紫外光をさらに長い時間照射したがスペクトルに変化はなく、マトリックス中で光定常状態を生成していることがわかった。

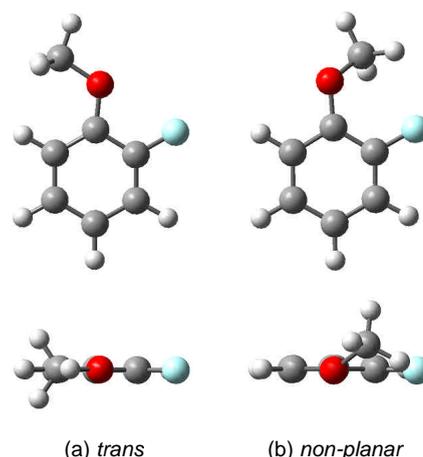


図 2. 密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) により得られた *o*-FA の最適化構造

紫外光照射後、試料を暗闇条件下 16 K で放置してその後スペクトルを測定した。図 4 に IR スペクトルの時間変化の様子を示す。光照射により生成した *non-planar* 体が減少し、再び *trans* 体に異性化していることがわかった。*non-planar* 体から *trans* 体への反応速度定数を求めたところ、約  $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  と見積もられた。マトリックス中 16 K という温度と、計算により求められた内部回転の障壁 (約  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) を考慮すると、 $S_0$  状態ではトンネル効果により *non-planar* 体から *trans* 体への異性化反応が起こっていると考えられる。

発表では以上の結果から、 $S_0$ ,  $S_1$  状態における異性化反応のダイナミクスについて議論する。

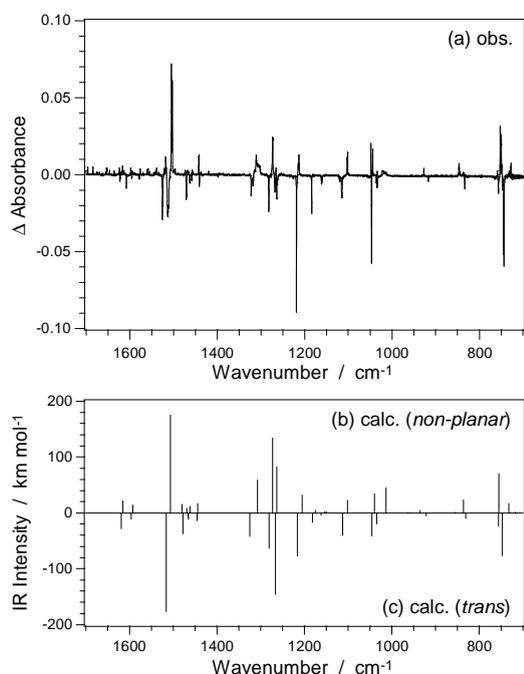


図 3. 紫外光照射前後の差スペクトル(a)と *non-planar* 体(b), *trans* 体(c)の振動解析結果

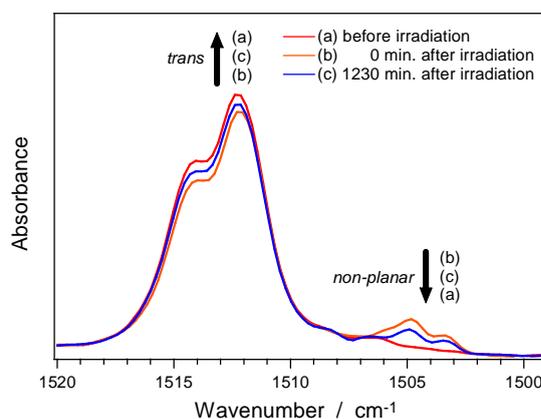


図 4. IR スペクトルの時間変化の様子