

ビスクロ化合物イソインドリンの電子スペクトル

(日本大学 工学部) ○田中 誠一、奥山 克彦、栗原 一真、沼田 靖、鈴鹿 敢
(Texas A&M 大学) Jaan Laane

【序論】 DNA の複製過程を考えると、それに関わる生体関連分子の Flexibility や Conformational Behavior には重要な意味がある。窒素原子を含むビスクロ化合物の中には、そのような生体関連分子を構成する基本単位となる分子があり、同様の振る舞いが期待される。

今回、我々は Isoindoline を対象に、いくつかある大振幅運動の多次元解析を最終ゴールと見据えて、Jet 分光法による電子スペクトルの測定を行ったので報告する。ベンゼン環と飽和 5 員環が縮環したビスクロ化合物には、2A14 講演の図 1 に示したように、Puckering、Flapping、Twisting などの低振動数の大振幅運動がある。これらに加え Isoindoline には NH 部分の Inversion 運動もある。これらの中で Puckering と Flapping 運動は振動数が近く、対称表現も同じであり、大きな相互作用が予想される。

【実験】使用したサンプルは Aldrich 社から購入した純度 97% のものを、Trap-to-trap 法により精製し実験に使用した。室温の Isoindoline を混入した 5 気圧 He で超音速分子流を作り、下流 10 mm に XeCl エキシマレーザー励起可変波長色素レーザーの 2 倍波を集光した。He 圧、Master Delay、サンプル温度などの条件を変えて蛍光励起スペクトルを測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 に示したように Isoindoline には窒素原子に結合している

水素原子の向きによって Axial と Equatorial 構造が存在する。まず Gaussian98 により基底状態ではどちらが安定であるかを求めた。Fig. 2 は B3LYP/6-31G(d) と MP2-FC/cc-pVQZ による構造最適化の結果を示した。いずれの場合でも Axial 構造の方が 100 cm^{-1} ほど安定である。

気相でのラマンスペクトルの結果を Fig. 3 に示す。先の構造最適化で求められた振動数をベースペクトルとして重ねて描いる、両者は概ね一致しており、このことから Axial 構造が安定であることが示された。振動番号 12 がベンゼン環の環呼吸振動に、48 と 47 が Puckering と Flapping

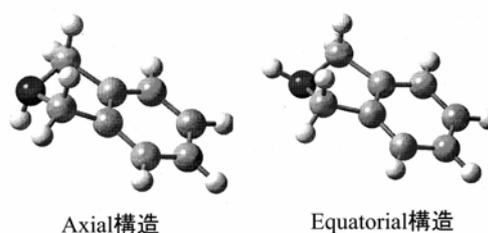


Fig. 1 Isoindoline の Axial、Equatorial 構造

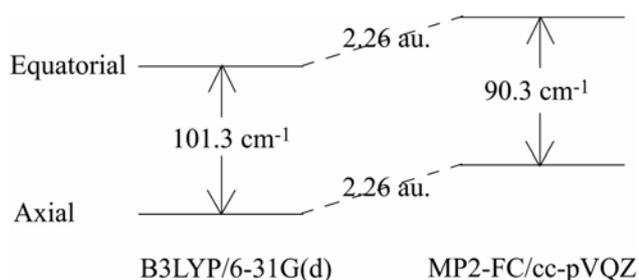


Fig. 2 Gaussian98 による構造最適化エネルギー

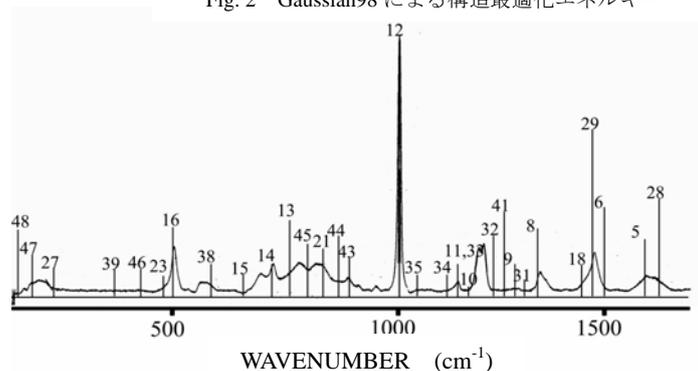


Fig. 3 気相のラマンスペクトルと Axial 構造を仮定したスペクトルシミュレーション

運動に相当する。

次に超音速分子流中での蛍光励起スペクトルを Fig. 4 の(a)および(b)に示す。両者は、Master Delay と呼ばれる Jet の開口タイミングとレーザーが入射されるまでの時間を変えて測定されたものである。その結果、(b)には 36900 cm^{-1} 、 37030 cm^{-1} それに 37150 cm^{-1} 付近に複雑な振動構造が現れている。これは2量体、または水との錯体生成によると考えられる。さら Master Delay の調整により(a)に示した単体のみのスペクトルを得ることに成功した。 S_0-S_1 電子遷移の 0-0 バンドは 36765 cm^{-1} と求められた。(a)のスペクトルで現れているピークの振動数を見てみると結合音としての加成性が成立しているものがひとつも

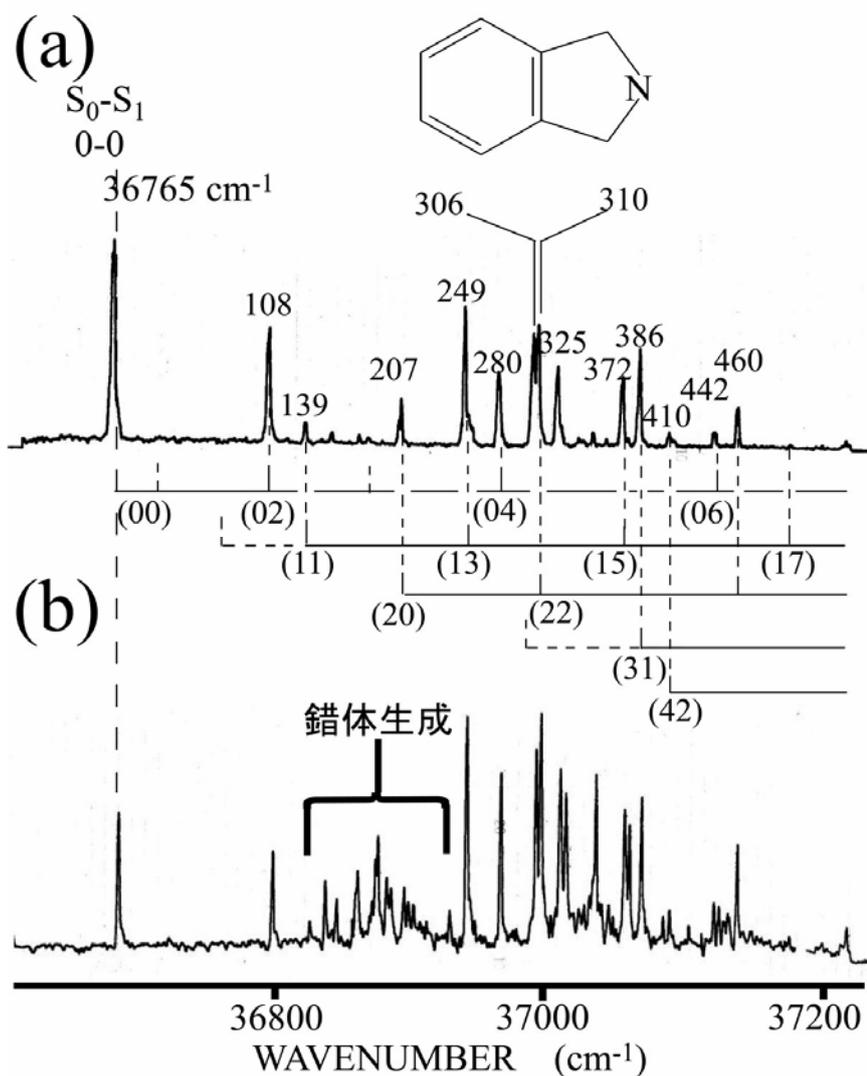


Fig. 4 超音速分子流中での蛍光励起スペクトル
Master Delay (a) 240 μs (b) 300 μs

なかった。当初 Jet 冷却されきれなかった Equatorial 構造の振電遷移が重なっている可能性も考えた。しかし、顕著な温度効果を示すピークがなかったこと、2つの振電遷移が偶然同じ領域に現れる確率は低いと考え、その可能性を否定した。最終的に 2A14 講演で示した他のビシクロ化合物の遷移帰属の経験から Puckering と Flapping 運動の不規則な結合音構造と解釈した。暫定的であるが、その帰属を図中のブラケットとして示した。() 内の左側の整数値が Puckering 運動の量子数、右側が Flapping 運動のものである。共に同じ B₂ 対称表現をもつ非全対称振動であるため、それらの量子数の和が偶数になる準位が許容となる。ブラケットで左から右へ伸びる方向が Puckering のプログレッション、右下斜め下方に伸びるものが Flapping プログレッションに相当する。Puckering 運動の振動数間隔は非平面構造に基づいた二極小ポテンシャルのためかなり不規則になっている。その一方、Flapping 運動は概ね調和的な振動数間隔になっている。今後ホットバンドスペクトルの観測や SVL (Single Vibronic Level) 蛍光分光スペクトルの測定を行い、より確かな帰属から 2次元ポテンシャルの確立を行いたいと考えている。