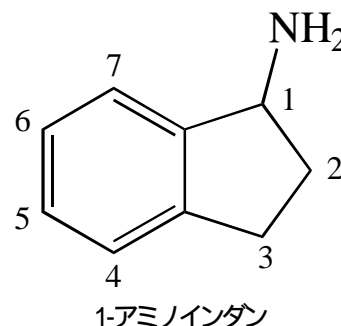


3P145

超音速ジェット中における 1-アミノインダンの分子構造と puckering 振動

(東工大院理工) ○伊賀 裕, 磯崎 輔, 鈴木 正, 市村禎二郎

【序】インダンは単結合で結ばれたフレキシブルな五員環骨格を持つことから、2-位の炭素がベンゼン平面から外れた構造がエネルギー的に最安定となる事が知られている。また、2-位の炭素がベンゼン平面と直交した座標に沿って振動する puckering モードが大振幅振動として存在し、その反転座標に対するポテンシャルについて様々な実験手法を用いて研究が行われている¹⁾⁻³⁾。しかし、その puckering ポテンシャルに関しては議論が続いており、置換基の効果を含めた分光学的知見を得ることが重要だと考えられる。今回、インダンの 1-位へのアミノ基の置換が puckering モードにおよぼす影響に着目して研究を行った。また、 sp^3 炭素にアミノ基が結合した分子には、アミノ基の配向の違いによる異性体の存在が考えられ、異性体間の puckering モードの違いについても興味を持たれる。本研究では超音速ジェット条件下で、1-アミノインダン (AI) の電子スペクトルを測定し、基底 (S_0) 状態と最低励起一重項 (S_1) 状態における分子構造、振動構造およびポテンシャルにおよぼす置換基の効果について考察を行った。



【実験】ラセミ体の 1-AI 蒸気をキャリアガスに混入し、パルスノズルから真空チャンバー内に噴射して超音速ジェットを得た。励起光源として Nd^{3+} :YAG レーザーの三倍波 (355 nm) 励起の色素レーザーの倍波を用いた。励起分子からの蛍光を光電子増倍管で検出し、レーザー誘起蛍光 (LIF) 励起スペクトルおよび分散蛍光スペクトルを測定した。また、量子化学計算は Gaussian 03 を用いて行った。

【結果・考察】図 1 に 1-AI の LIF 励起スペクトルを示す。最も低エネルギー側に観測された 36902 cm^{-1} のバンドから低波数の領域にいくつかのバンドが観測され、 36902 , 36934 , 37062 cm^{-1} から始まる振電バンドのシリーズが観測された。それぞれのシリーズに特徴的な低波数のバンドが見られた。1-AI ($m/z=133$) を質量選別して共鳴二光子イオン化 (RE2PI) スペクトルを測定したところ、LIF 励起スペクトル中の 36902 cm^{-1} のバンドから始まるシリーズは観測されなかった。質量スペクトルから、このシリーズを、試料中に不純物として微量に含まれているインダン ($m/z=118$) によるものと帰属した。

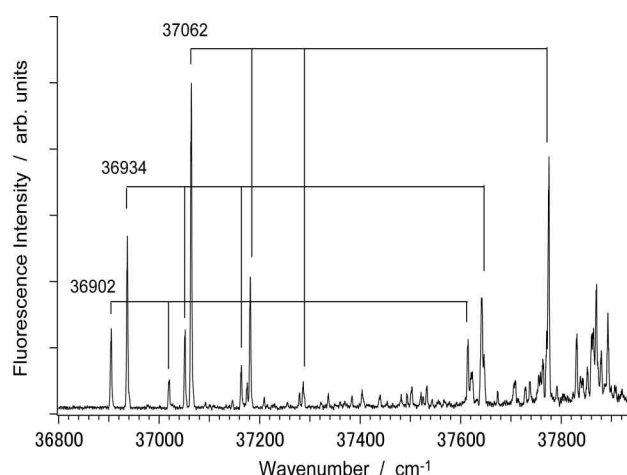


図 1. 1-AI の LIF 励起スペクトル

LIF 励起スペクトルで観測されたバンドの帰属を行うために、各振電準位を選択的に励起して分散蛍光スペクトルを測定した。図 2 に 36934 cm^{-1} と 37062 cm^{-1} のバンドを励起して得られた分散蛍光スペクトルを示す。これらのスペクトルには強い共鳴蛍光が観測され、 0^0 バンド励起の分散蛍光スペクトルによく見られる特徴である。また、互いに非常に良く似た振動構造を示している。密度汎関数法 (B3LYP/cc-pVTZ) を用いて分子構造の最適化を行ったところ、puckering 反転した 2 つの構造に対して、それぞれアミノ基が 120 度ずつ回転した 3 種類の構造がエネルギー的に安定であることがわかり、計 6 種類の構造異性体の存在が示唆された。最も安定な異性体 A と二番目に安定な異性体 B とのエネルギー差は 109 cm^{-1} と見積もられ、異性体 B は A が puckering 反転した構造ではなくアミノ基の配向の違いによる異性体である (図 3)。その他の 4 種類の異性体は A と比べてエネルギー的に 400 cm^{-1} 以上不安定であった。LIF 励起スペクトル中に観測されたバンドの強度比を考慮して、 36934 cm^{-1} と 37062 cm^{-1} のバンドをそれぞれ異性体 B と A の 0^0 バンドと帰属した。異性体 A と B のみが大きくエネルギー的に安定化している理由として、分子内に弱い N-H... π (phenyl) 水素結合が存在しているためと考えられる。

LIF 励起スペクトルと分散蛍光スペクトルの解析から、 S_0 , S_1 状態における低波数の puckering 振動のバンドを帰属した。 S_0 状態における異性体 A と B の puckering モードは、インダンとほぼ同様の振動数、強度であることがわかった。 S_1 状態においては、振動量子数 $v'=1, 2$ の準位が、異性体 A では $117, 223\text{ cm}^{-1}$ 、異性体 B では $115, 227\text{ cm}^{-1}$ であった。異性体 A, B とインダンと比較すると、puckering の振動数は A にインダンとの違いが見られ、遷移の強度比に関しては B にインダンとの違いが見られた。

発表では、以上の結果から puckering ポテンシャルについても議論する。

- 1) K. H. Hassan and J. M. Hollas, *J. Mol. Spectrosc.*, **147**, 100 (1991).
- 2) W. Caminati and D. Damiani, *Mol. Phys.*, **75**, 857 (1992).
- 3) Z. Arp et al., *J. Chem. Phys.*, **116**, 6648 (2002).

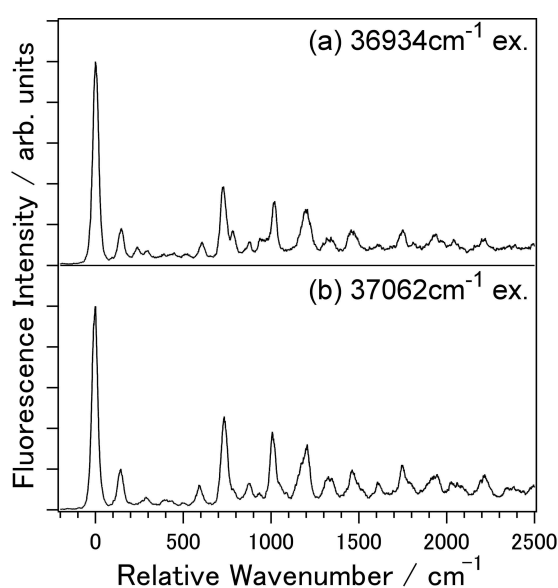


図 2. (a) 36934 cm^{-1} と (b) 37062 cm^{-1} のバンドを励起して得られた分散蛍光スペクトル

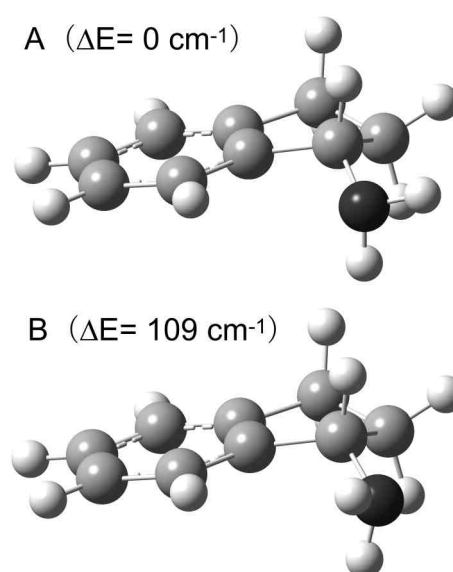


図 3. 異性体 A と B の最適化構造