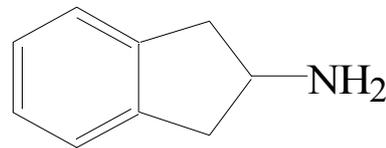


4B05

2-アミノインダンの分子構造への分子内 N-H \cdots π 水素結合の寄与

(東工大院理工) ○伊賀 裕, 磯崎 輔, 鈴木 正, 市村禎二郎

【序】近年、フレキシブルな分子の構造の安定化に大きく寄与しているとして、分子内の弱い水素結合が注目されている。インダンは単結合で結ばれた五員環骨格を持ち、多くのインダン誘導体の分子構造について様々な実験手法を用いて研究が行われてきた。インダン誘導体では置換基の配向の違いによる異性体の存在が考えられる。我々はこれまでに、超音速ジェット中において1-アミノインダン（1-AI）の電子スペクトルを測定し、アミノ基の配向が異なる2つの回転異性体を帰属した。また、これらの異性体が分子内 N-H \cdots π 水素結合によって安定化していると結論付けた¹⁾。1-AI では水素結合していない異性体は観測されず、分子内水素結合が異性体の構造に大きな役割を果たしていることがわかった。分子内の水素結合について更なる理解を得るために、置換基の位置の違いによる効果を比較検討することが重要だと考えられる。本研究では、超音速ジェット条件下で2-アミノインダン（2-AI）の電子スペクトルを測定し、弱い分子内 N-H \cdots π 水素結合が2-AI の分子構造に及ぼす影響について考察した。



2-アミノインダン

【実験】2-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 Nd³⁺: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（DF）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2-AI のLIF 励起スペクトルを示す。最も低波数側に観測された 36931 cm⁻¹ のバンドの近傍にいくつかのバンドが観測された。図中に示すように、36931, 36934, 36956 cm⁻¹ から始まる振電バンドのシリーズが観測されており、これらのバンドをそれぞれ異なる異性体の 0⁰ バンドと帰属した。1-AI では2種類の異性体が観測されたのに対して、2-AI では3種類存在することがわかった。

LIF 励起スペクトル中に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 DF スペクトルを測定した。図2に 36931, 36934, 36956 cm⁻¹ のバンドを励起して得られた DF 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、0⁰ バンド励起の DF スペクトルによく見られる特徴を示すことがわかった。それぞれのスペクトルは互いによく似た振動構造を示しているが、図2(c)では 600-900 cm⁻¹ の領域において他のスペクトルと明らかな違いが見られた。DF スペクトルに現れたわずかな振動構造の違いは、各異性体の基底状態における分子構造の違いを敏感に反映しているものと考えられる。

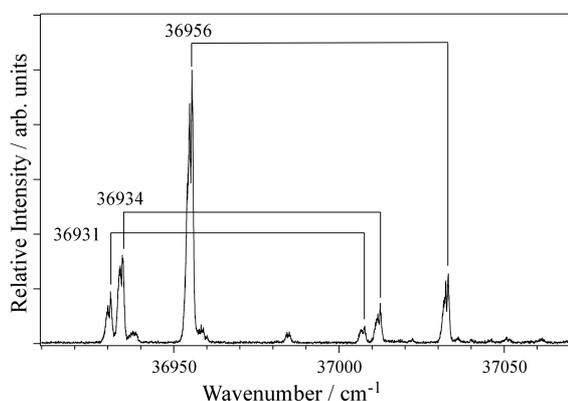


図1 2-AI のLIF 励起スペクトル

2-AI の分子構造に関する具体的な情報を得るために、量子化学計算 (MP2/6-311+G(d,p)) により構造最適化計算を行った。その結果、図 3 に示すように 4 つの構造異性体の存在が示唆された。エネルギー的に最も安定な異性体は A であり、LIF 励起スペクトルで最も強く観測された 36956 cm^{-1} のバンドを、異性体 A の 0^0 バンドと帰属した。振動数計算の結果を参照し、振動バンドの帰属を行ったところ、図 2(c) の $600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ の領域において観測されたバンドは、アミノ基が結合している 2-位の炭素の動きを含む振動バンドであることがわかった。この領域における振動構造の違いは、アミノ基の配座が、異性体 A と、 $36931, 36934\text{ cm}^{-1}$ のバンドに対応する異性体で異なっていることを示唆している。つまり、 $36931, 36934\text{ cm}^{-1}$ のバンドは異性体 A とアミノ基の配座が異なる異性体 C, D いずれかのものであると考えられる。異性体間の相対エネルギーなどを考慮して、LIF 励起スペクトル中に観測された $36931, 36934\text{ cm}^{-1}$ のバンドを、それぞれ異性体 D, C の 0^0 バンドと帰属した。

最安定構造である異性体 A は、アミノ基がアキシアル位に配座し、アミノ基の水素原子がベンゼン環に向いている。Das らは、2-AI と同じインダン置換体である 2-インダノールの研究において、ヒドロキシル基がアキシアル位に配座し、ヒドロキシル基の水素原子がベンゼン環に向いた異性体が最安定であることを報告している²⁾。それぞれの異性体のヒドロキシル基の結合長の比較などから、ヒドロキシル基の水素原子とベンゼン環の π 電子との間に分子内 $\text{O-H}\cdots\pi$ 水素結合による安定化が起きていると提案している。2-AI における異性体 A においても、ベンゼン環方向に配向したアミノ基の水素原子とベンゼン環の π 電子との間の分子内 $\text{N-H}\cdots\pi$ 水素結合により安定化していると考えられる。一方、異性体 C, D はアミノ基がエクアトリアル位に配座するため、分子内水素結合による安定化を受けていないと考えられる。このように、分子内の弱い水素結合が構造の安定化に重要であることが示された。

発表では、以上の結果を踏まえて 2-AI の分子内 $\text{N-H}\cdots\pi$ 水素結合に関する詳細な議論、および 1-AI との比較を行う。

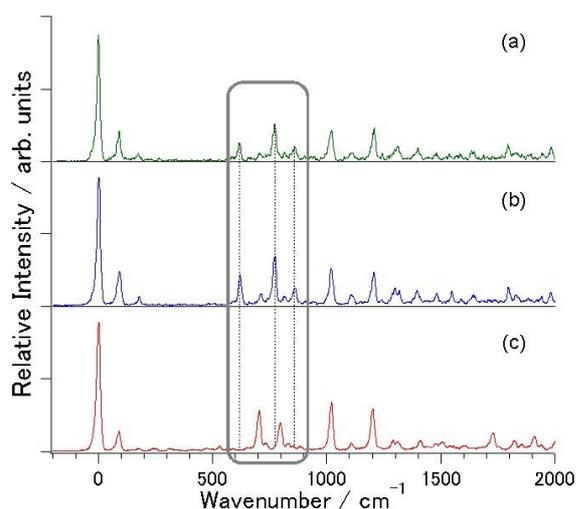


図 2. (a) 36931 cm^{-1} (b) 36934 cm^{-1} (c) 36956 cm^{-1} のバンドを励起して得られた DF スペクトル

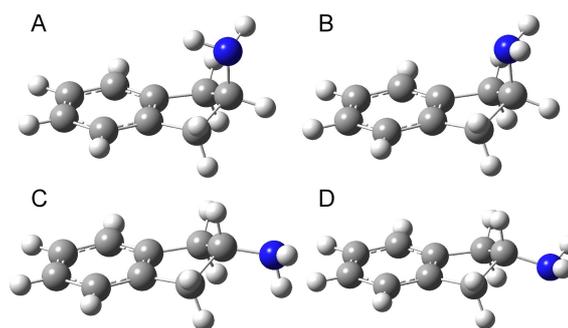


図 3. 量子化学計算 (MP2/6-311+G(d,p)) による 2-AI の 4 つの構造異性体

1) 「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 pucker 振動」

伊賀裕、磯崎輔、鈴木正、市村禎二郎、分子構造総合討論会 2005、東京。

2) Das et. al., J. Chem. Phys., 2003, 119, 2523.