

## ビスクロ化合物イソインドリンの電子スペクトルと立体配座異性体

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

【序論】DNA 分子はフレキシブルに変形し複製を作る。その過程には、多重水素結合が共有結合に比べ柔らかであることは当然であるが、それ以外にも、単位分子そのものが低いエネルギー障壁で隔てられたいくつかの異性体を持ち、フレキシブルな運動により構造を変化させる **Conformational Behavior** が深く関わっている。

窒素原子を含むビスクロ化合物であり、生体関連分子でもあるイソインドリンは、その **Flexibility** から、いくつかの低振動数の大振幅運動をもつ。また、それらの運動により複数の立体配座異性体を発生させる可能性をもっており、同様な **Conformational Behavior** が期待される。

今回、我々はこの分子の超音速 Jet レーザー分光法による蛍光励起および単一振電準位(SVL)分散蛍光スペクトルから、この分子に2種類の立体配座異性体が存在することを分光学的に見出したので報告する。

【実験】イソインドリンは Aldrich 社の純度 97% のものを、Trap-to-trap 法により精製して使用した。室温状態の試料を数気圧の He もしくは Ar と混入させることで超音速 Jet を発生させ、蛍光励起スペクトルを観測した。

【結果と考察】昨年の分子構造総合討論会において、我々は超音速 Jet 中の蛍光励起および SVL 蛍光スペクトル、高温気相ラマン、Gaussian 98 による構造最適化と振動数計算の結果を報告した。

この分子は Fig. 1 に示すように、窒素原子に結合している水素原子の向きにより Axial と Equatorial 構造が考えられる。昨年の討論会では、MP2-FC/cc-pVQZ による構造最適化で Axial 構造が  $90\text{ cm}^{-1}$  ほど安定であり、その振動数予測値もラマンスペクトルと概ね一致していたことから、蛍光励起スペクトル上で観測されたすべての振電遷移を Axial 構造のみからと結論づけた。しかしながら、研究を進めた結果、顕著な温度効果を示すバンドがあることを見出した。この事実を確認するために He と Ar Jet による蛍光励起スペクトルの観測を行い、それまでに得られていた情報と再度照らし合わせることにした。

Fig. 2 に観測された超音速 Jet 中での蛍光励起スペクトルを示す。(a)は He Jet、(b)は Ar Jet を用いたものになる。両者を比較すると(a)に現れている  $36765\text{ cm}^{-1}$  の He 0-0 band から  $+207\text{ cm}^{-1}$  までと、 $349\text{ cm}^{-1}$  の振電遷移が、(b)では明らかに消失しており、他の振電遷移はすべて一致している。フランクコンドンの原理から、これらの振電遷移が Hot band である可能性はない。また、質量選別イオン化法でも同様のスペクトルを観測することができ、二量体や水との錯体である可能性も否定された。この結果は以下のように説明される。He Jet では基底状態でエネルギーの異なる2つの分子種が混在しており、冷却効果の高い Ar Jet にすることで、よりエネルギーの低い分子種のみになったためと考えられる。また、Ar Jet で生き残った分子種の 0-0 band は  $37014\text{ cm}^{-1}$  である。

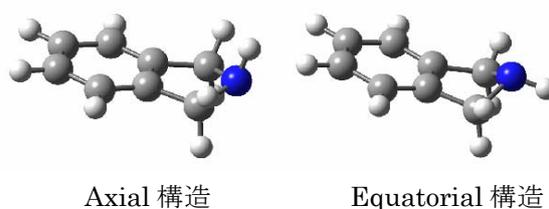


Fig. 1. イソインドリンの立体配座異性体

2つの分子種の 0-0 band を励起して観測された SVL 蛍光スペクトルを Fig. 3 に示す。上が He 0-0 band 励起、下が Ar 0-0 band 励起のものになる。スペクトルにはブラケットに示すような低振動数の振動構造が同じ振動数間隔と同じ強度分布をもって繰り返し現れている。しかし、He と Ar の振動構造は異なっている。これらの振動構造を考慮し、スペクトルを精査すると、He 0-0 band 励起では 732、1024 および 1210  $\text{cm}^{-1}$ 、Ar 0-0 band 励起では 765 と 1023  $\text{cm}^{-1}$  の振電遷移が基音振動として認められた。また、Gaussian 98 による振動数予測値と比較し、対応させた。Table にその結果をまとめる。観測値は予測値と概ね一致している。その結果 He 0-0 band 励起で観測された 732 と 1210  $\text{cm}^{-1}$  は Equatorial 構造の特性振動と一致し、Ar 0-0 band 励起の 765  $\text{cm}^{-1}$  は Axial 構造の特性振動と一致していることを見出した。また、1023 と 1024  $\text{cm}^{-1}$  に共通して現れている振動もあるが、予測値でも 1012 と 1015  $\text{cm}^{-1}$  でありほとんど差がない。これは両異性体で構造が共通しているベンゼン環骨格に起因する振動であるためである。以上の事実は He 0-0 band が Equatorial 構造の、Ar 0-0 band が Axial 構造の振電遷移であることを示している。また、エネルギー的な上下関係は構造最適化の結果と一致しており、この結果を支持するものとなっている。しかし、観測された蛍光励起スペクトルでは Axial 0-0 band が Equatorial 0-0 band よりも 249  $\text{cm}^{-1}$  高エネルギー側に現れ、この事実は  $S_1$  電子励起状態において、両異性体のエネルギー関係が逆転していることを示している。

Table He、Ar 0-0 band 励起 SVL 蛍光スペクトルと Gaussian 98 振動数計算との対応

SVL		B3LYP/6-31+G(d)	
Ar 0-0 band	He 0-0 band	Axial	Equatorial
	732		727
765		771	
1023	1024	1012	1015
	1210		1204

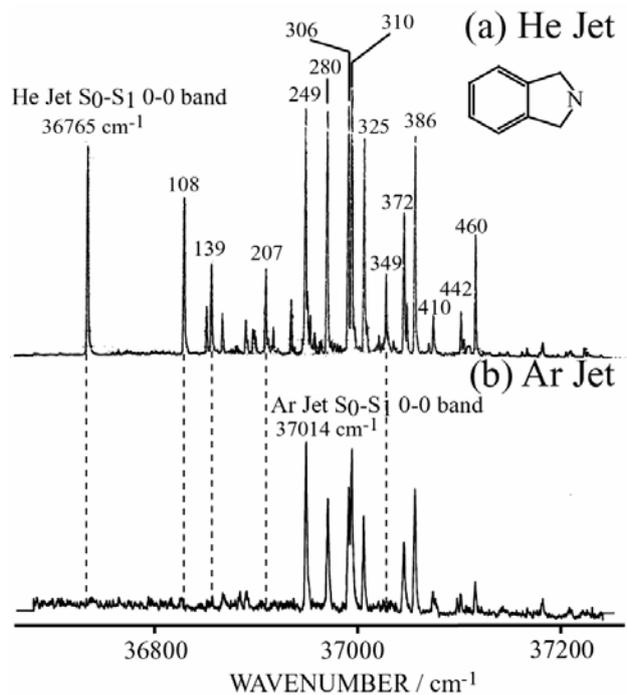


Fig. 2. 超音速 Jet 中の蛍光励起スペクトル (a) He Jet (b) Ar Jet

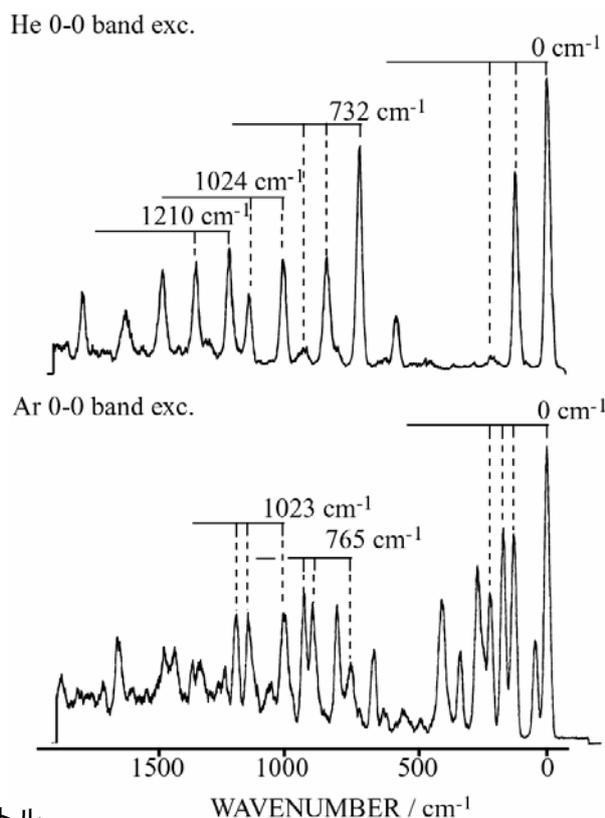


Fig. 3. He、Ar 0-0 band 励起 SVL 蛍光スペクトル