

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

Spectroscopic identification of conformational isomers of isoindoline
by the electronic spectra observed in a jet.

(日本大学 工学部) ○田中 誠一、奥山 克彦、鈴鹿 敢

Sei-ich TANAKA, Katsuhiko OKUYAMA*, and Isamu SUZUKA

Department of Chemical Materials and Engineering, College of Engineering, Nihon University

In order to elucidate the conformational behavior of a bicyclic compound including nitrogen atoms, the S_1 - S_0 electronic spectra of jet-cooled isoindoline were observed by means of the fluorescence excitation and the single-vibronic-level dispersed fluorescence methods. Two 0-0 bands at 36765 and 37014 cm^{-1} were identified in the fluorescence excitation spectrum, which were respectively assigned to the equatorial and the axial isomers. The assignment was carried out on the basis of the observation of vibrations characteristic of each isomer in the dispersed fluorescence spectra obtained by the excitation of two 0^0 levels. This is also supported by the structure-optimization B3LYP/6-31G(d) calculation.

【序論】生体分子は多種多様な機能をもっている。その反応過程において、構成する基本分子のフレキシビリティは重要な役割を担っている。たとえばタンパク質を構成しているアミノ酸の分子鎖は、柔軟に構造を変形することができ、タンパク質全体の構造を支配している。したがって、単位分子のフレキシブルな動的挙動、すなわち Conformational Behavior を解明することができれば、最終的にはタンパク質のような巨大分子の振る舞いも系統的にシミュレーションすることも可能になると考えられる。そこで、多くの生体分子に含まれている窒素原子を含む5員環と6員環が縮環したビスクロ化合物に注目した。このような分子系は Puckering、Flapping、Twisting 運動という低振動数の大振幅運動をもつ分子群でもある。

今回、ビスクロ化合物イソインドリンを対象に、Jet 中の電子スペクトルを観測し、二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。

【実験と計算】研究対象であるイソインドリン (Aldrich 社 純度 97%) は Trap-to-trap 法により精製を行い、キャリアーガスと混合させることで超音速分子流を発生させ、蛍光励起および単一振電準位 (SVL) 分散蛍光スペクトルを観測した。分子の構造最適化と振動数予測は Gaussian 98 パッケージを使用した。

【結果と考察】Fig. 1 に示すようにイソインドリンには5員環先端の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 構造の2つの立体配座異性体が存在している可能性がある。MP2-FC/cc-pVQZ および B3LYP/6-31G(d)法を用いた構造最適化の結果、二つの安定構造があると計算された。エネルギー差は前者で 90 cm^{-1} 後者で 101 cm^{-1} 、いずれも Axial 構造のほうが安定であると求められた。また、基準振動計算から他のビスクロ化合物と同様に、数種類の低振動数の大振幅運動があることも求められている。Axial と Equatorial の構造は Puckering 運動および NH inversion 運動によって変換されることが考えられる。2つの大振幅運動座標に対して非対称のダブルミニマム型ポテンシャルになり、それぞれの極小位置が Axial と Equatorial 構造となる。

Jet 中で観測された蛍光励起スペクトルを Fig. 2 に示す。(a)は He Jet、(b)は Ar Jet のスペクトルになる。2つを比較すると、 S_0 - S_1 電子遷移の 0-0 band が前者では 36 765 cm^{-1} であるのに対し、後者では 249 cm^{-1} 高エネルギー側の 37 014 cm^{-1} に観測されている。すなわち He 0-0 band から +249 cm^{-1} までと +349 cm^{-1} の振電遷移が(b)では消失しており、他の振電遷移はすべて一致している。強度分布と振動数の関係から、これらの振電遷移が Hot band である可能性はない。また、質量選別多光子イオン化法によって質量の異なる分子種である可能性も否定された。この事実は、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、より冷却効果の高い Ar Jet にすることでエネルギーの低い分子種のみになったためであると考えられる。すなわち、(b)で現われている振電遷移に関わるものがより安定な分子種であり、(b)で消失した振電遷移に関わるものは、それよりも高エネルギー

の分子種となる。

蛍光励起スペクトルで見出された2つの分子種の0-0 bandを励起したSVL分散蛍光スペクトルを観測した。Fig. 3のAがHe 0-0 band励起の、BがAr 0-0 band励起のものになる。両者を比較するとスペクトルの形状は明らかに異なっている。しかし、ブラケットで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われている。振動構造を考慮した結果、Aでは594、732、1024および1210 cm^{-1} 、Bでは681、765と1023 cm^{-1} の振電遷移が振動構造の基点となっていることが見出された。注目すべき点は594と681 cm^{-1} 、732 cm^{-1} と765 cm^{-1} の2つの組の振動が、強度分布から同じ種類の基準振動と考えられるのに振動数が大きく異なっていることである。これらが2つの異性体の構造の違いに関わり、それぞれを特徴づける特性振動と考えられる。一方、1020 cm^{-1} 付近の振動はAとBでほぼ同じ振動数を示しており、これは両異性体で構造が共通しているベンゼン骨格振動と考えられる。

特性振動と骨格振動をB3LYP法による振動数予測値と比較し、表に示した。観測値は予測値と概ね良い一致を見せており、Aで認められた基音振動はEquatorial構造の特性振動と一致し、Bの基音振動はAxial構造の特性振動と一致した。これらの事実をもとに、蛍光励起スペクトルで観測された振電遷移はAxialとEquatorial構造によるものと帰属した。すなわちエネルギー的に安定でAr Jetにより見つけ出されたものがAxial構造の、それよりも高いエネルギーをもち消失したものがEquatorial構造の振電遷移となる。また、両異性体のエネルギーの上下関係は、B3LYP法の構造最適化計算の結果とも一致している。また、蛍光励起スペクトルで観測されたAxial構造の0-0遷移がEquatorial構造の0-0遷移よりも249 cm^{-1} 高エネルギー側に現れており、 S_0 と S_1 状態で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。

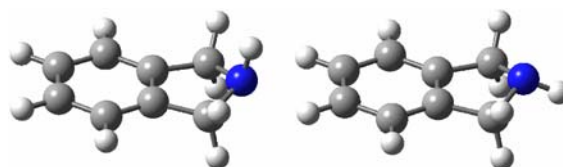


Fig. 1 異性体の構造 左 Axial 右 Equatorial

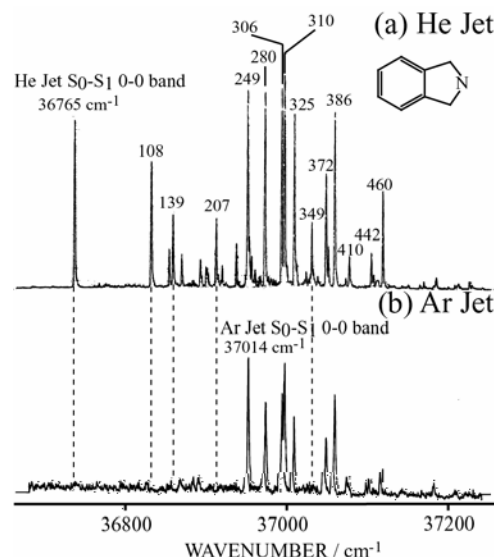


Fig. 2 Jet 中の蛍光励起スペクトル (a) He Jet、(b) Ar Jet

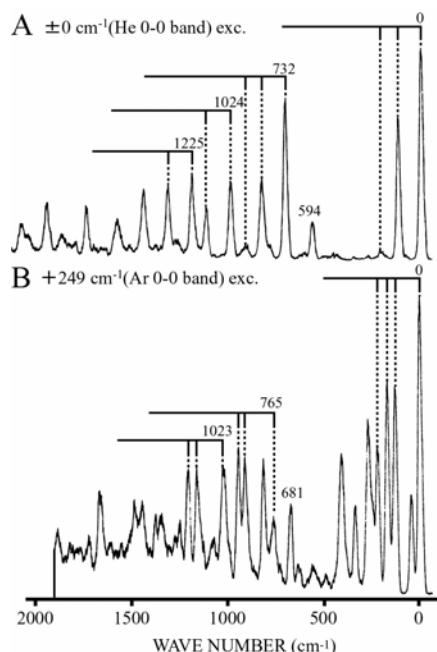


Fig. 3 SVL分散蛍光スペクトル

Table 観測された基音振動と予測値の比較

SVL蛍光スペクトル		B3LYP/6-31G(d)		Assignments	
He 0-0 band	Ar 0-0 band	Axial	Equatorial		
594			592	15	Skeletal Stretching
	681	668		15	Skeletal Stretching
732			732	14	
1024			1024	14	
1225			1225	14	