

選択的多重同位体標識法による高極性分子の構造解析と励起状態動力学

著者	中垣 良一
著者別表示	Nakagaki Ryoichi
雑誌名	平成13(2001)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2000-2001
ページ	9p.
発行年	2002-03
URL	http://doi.org/10.24517/00051170



KAKEN

2001

54

金沢大学

選択的三重同位体標識法による高極性
分子の構造解析と励起状態動力学

(課題番号：12640491)

平成 12～13 年度 科学研究費補助金

[基盤研究 (C) (2)]

研究成果報告書

平成 14 年 3 月

研究代表者

中 垣 良 一

金沢大学附属図書館 (学部)



8011-05296-9

平成12年度年度～13年度科学研究費補助金

[基盤研究(C)(2)]

研究成果報告書(課題番号:12640491)

選択的多重同位体標識法による高極性分子の

構造解析と励起状態動力学

研究組織

研究代表者:中垣 良一

(金沢大学・薬学部・教授)

研究分担者:国本 浩喜

(金沢大学・工学部・助教授)

研究分担者:甲谷 繁

(金沢大学・自然科学研究科・助手)

研究協力者:岡本 裕巳

(岡崎国立共同研究機構・分子科学研究所・教授)

研究協力者:三枝 洋之

(横浜市立大学・理学研究科・教授)

研究経費

平成12年度 3,300 千円

平成13年度 500 千円

合計 3,800 千円

著者寄贈

目次

研究成果の公表（原著論文と口頭発表）

研究の目的と成果の要約

謝辞

原著論文

- (1) H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, and R. Nakagaki, Infrared and Raman Spectra of 4-(Dimethylamino)benzonitrile and Isotopomers in the Ground State and Vibrational Analysis, *Chem. Phys.*, **260**, 193 (2000).
- (2) H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, and R. Nakagaki, Picosecond Infrared Spectra of 4-(Dimethylamino)benzonitrile and Molecular Structure of the Charge-transfer Singlet Excited State, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 4182 (2001).
- (3) H. Kawabata, N. Ohta, H. Arakawa, M. Ashida, S. Kohtani, and R. Nakagaki, Evidence for Electric Field Assisted Back-electron Transfer through a Methylene Bond in a Linked Compound of Phenanthrene and Phthalimide in Polymer Film, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7723 (2001).
- (4) H. Okamoto, M. Kinoshita, S. Kohtani, R. Nakagaki, and K.A. Zachariasse, Picosecond Infrared Spectra and Structure of Locally Excited and Charge-transfer Excited States of Isotope-labeled 4-(Dimethylamino)benzonitriles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (in press).
- (5) S. Kohtani, M. Sugiyama, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, and R. Nakagaki, Asymmetric Photolysis of 2-Phenylcycloalkanones with Circularly Polarized Light: A Kinetic Model for Magnetic Field Effects, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (in press).
- (6) R. Nakagaki, Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects upon Photochemistry of Bifunctional Chain Molecules Containing Nitroaryloxy and Anilino Chromophores, *RIKEN Review*, **44**, 63-65 (2002).

口頭発表

学会および討論会

- (1) 川畑弘、太田信廣、荒川秀昭、芦田真正、甲谷繁、中垣良一、フェナントレン-フタルイミドのメチレン連結化合物における光誘起電子移動反応と外部電場効果：ピレン-フタルイミド系との比較、光化学討論会、1C08, 2000年9月25～27日(札幌)
- (2) 岡本裕己、井西弘憲、中村裕子、甲谷繁、中垣良一、同位体置換ジメチルアミノベンズニトリルのピコ秒赤外吸収とCT励起一重項の分子構造、

- 分子構造総合討論会、3A10、2000年9月27～30日（東京）
- (3) 甲谷繁、杉山昌秀、中垣良一、ビラジカル中間体を經由した不斉光反応の磁場効果に対する速度論的予測、日本化学会第79春季年会、3PA220、2001年、3月28～31日（神戸）
 - (4) 杉山昌秀、甲谷繁、中垣良一、酸素存在下における2-フェニルシクロアルカノン類の光分解機構、日本化学会第79春季年会、2B717、2001年、3月28～31日（神戸）
 - (5) 甲谷繁、杉山昌秀、中垣良一、円偏光による2-フェニルシクロアルカノン類の不斉光分解、光化学討論会、3D08、2001年、9月10～12日（金沢）
 - (6) 内山聖一、竹平和幸、甲谷繁、三田智文、飛田成史、中垣良一、今井一洋、置換ベンゾフラザン化合物の緩和過程、光化学討論会、3P35、2001年、9月10～12日（金沢）

国際学会

- (1) H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani, and R. Nakagaki. Picosecond Infrared Spectra of 4-(Dimethylamino)benzotrile and Structure of the CT Excited State, The VIth International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 14-19, 2000 (Honolulu) [招待講演]
- (2) H. Okamoto and R. Nakagaki, Picosecond Infrared Spectra (1700-900cm⁻¹) and structures of Intramolecular Charge-transfer Excited States:4-(Dimethylamino)benzotrile and Related Compounds, The Xth International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, May 22, 2001 (Okazaki).
- (3) R. Nakagaki, Magnetic Field and Magnetic Isotope Effects upon Photochemistry of Bifunctional Chain Molecules Containing Nitroaryloxy and Anilino Chromophores, The VIIth International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena, June 15-20, 2001 (Tokyo). [招待講演]
- (4) S. Kohtani, M. Sugiyama, R. Nakagaki, Asymmetric Photolysis of 2-Phenylcycloalkanone with Circularly Polarized Light. The First International Symposium on Asymmetric Photochemistry, Sept. 4-6, 2001 (Osaka).

著書

- (1) 齋藤勝裕編著「構造有機化学演習」(分担執筆：第6部速度論) 2002年1月 (三共出版)
- (2) 北澤宏一監修「磁気科学の新展開—物質、機能および生命科学における磁場応用—」(分担執筆：[6.1.1]有機光化学反応) 印刷中、(アイピーシー)

研究の目的と成果の要約

p-N, N-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)の異常蛍光は、その発見から40年以上が経過したにもかかわらず、蛍光を発する励起状態の分子構造に関して決定的な実験的証拠が示されていない。現在のところ、Twisted Intramolecular Charge-Transfer (TICT) 状態を想定する解釈が有力視されている。しかしながら、この考えを裏付ける構造化学的データは少なく、もっぱら分子軌道法に基づいた理論計算に立脚した議論がなされている。

本研究の目的は、励起分子の過渡赤外スペクトルを測定して、分子構造に関する知見を得ることにあつた。そのため、最初の段階において基底状態の分子振動について詳細な解析を行い、次に励起状態について過渡赤外分光測定と理論的な解析をおこなった。また、超音速ジェット中のDMABNについて、極性有機分子とのクラスター生成と異常蛍光との関連に注目して実験を進めている。これについては、後日改めて報告書を作成したい。

DMABN の励起状態の構造と動力学については、既に数多くの報告がなされている。しかしながら、多種類の同位体置換体について精密な測定と詳細な解析を行った例は少ない。本研究は、そのような試みの一つであり、今後さまざまな測定手段を用いることや、他の部位に同位体を導入することによって、より合理的な解釈が可能になるものと考えている。

(1) 振動分光法による DMABN の構造解析 (原著論文 1)

励起状態における構造を考察する準備として、基底状態における構造を徹底的に解明することにした。その理由は、本研究開始時においてDMABNの振動解析に関して、信頼できる研究が殆どないに等しい状態だったからである。ジメチルアミノ基については重水素化・重炭素化・重窒素化をおこない、シアノ基について重窒素化をおこなった。このような同位体置換体について赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルを測定し、理論計算に基づいて解析を行った。現在のところ、最も信頼性の高い経験的力場計算により振動解析をおこなうことができた。原著論文 1 を公表した後、シアノ重炭素化体の合成を行い、シアノ三重結合の伸縮振動の波数を決定し、天然組成体・シアノ重炭素化体・シアノ重窒素化体について、明確な同位体効果を検出した。それらの実測値は、経験的力場計算により得られた値と 3 cm^{-1} 以内で一致している。

(2) ピコ秒時間分解振動分光法による過渡赤外吸収スペクトルの測定 (原著論文 2)

原著論文 1 において扱った化合物について、指紋領域における赤外過渡吸

収スペクトルを測定した。その結果 1276 cm^{-1} に観測される吸収帯は、芳香環炭素とジメチルアミノ窒素の結合 [C-N(CH₃)₂結合] の伸縮振動に帰属できた。このことは、環炭素とアミノ窒素の結合が単結合の性格をもつことを現している。

ベンゼン環に局在した振動モード (Wilson の表記法では、8a と 19a) に注目すると、この両者の振動数の差は、ベンゼノイド性とキノイド性の指標として利用できる。実測の結果は、DMABN の励起状態が主としてベンゼノイド的であるが、かなりキノイド的でもあることを示唆している。残念ながら、実測の過渡吸収スペクトルだけから、励起状態におけるジメチルアミノ基の配向 (芳香環と共平面的であるかどうか) に関して明確な結論を得ることは困難であった。今後ジメチルアミノ基の逆対称伸縮振動について、精密な偏光赤外吸収測定と詳細な解析のなされることを期待する。

(3) 超音速ジェット分光による電子スペクトル測定

DMABN の各種同位体置換体について、二光子共鳴光イオン化スペクトルが横浜市立大学理学研究科の三枝研究室において測定されている。その結果、重水素置換体意外は、すべて天然組成体とほとんど同じスペクトル形状を示すことが判明した。低波数の振動モードは、ジメチルアミノ基の回転と反転に帰属できる。ジメチルアミノ基の重水素化体については、Bernstein らによって同様の電子スペクトルが報告されていたが、非常に強度の小さな 0-0 遷移が見逃されていた。この点において、本研究により矛盾の少ない解釈が可能になった。DMABN の電子スペクトルはシアノ基のない N, N-ジメチルアニリンのスペクトルと強度分布において類似性が高いので、重水素化ジメチルアミノ基をもつジメチルアニリン-d₆についても、天然組成体と同様の測定と解析がなされることを期待している。

気相中において DMABN が極性有機分子とクラスターを形成した際に、異常蛍光が観測されるかどうかは大変重要な問題である。

謝辞

本研究において、振動スペクトル（ラマンスペクトルおよび過渡赤外吸収スペクトル）の測定ならびに解析の大部分は、岡崎国立共同研究機構分子科学研究所教授岡本裕巳博士により行われた。また、現在進展中の超音速ジェット中の電子スペクトル測定は、横浜市立大学理学研究科教授三枝洋之博士との共同研究である。今後とも、このご協力を発展させ、結実させたいと考えている。

以下に示す学生諸氏が、本研究の遂行において大きな寄与をしたことを記して、謝辞とする。

平成12年度卒業（金沢大学・薬学部・薬学科）	井西 弘憲
平成12年度卒業（金沢大学・薬学部・薬学科）	中村 裕子
平成13年度卒業（金沢大学・薬学部・製薬化学科）	岡村 道代
平成13年度卒業（金沢大学・薬学部・製薬化学科）	小田桐 豪
平成14年度卒業（金沢大学・薬学部・製薬化学科）	水谷 衣里