

3B08

超音速ジェットレーザー分光及び量子化学計算による 7-アザインドール・アンモニアクラスターの励起状態光化学反応の探索

(東工大資源研¹、東工大統合研究院²、U. Paris Sud.³) 小泉夕夏¹、石内俊一¹、酒井誠¹、C. Jouvet³、C. Dedonder-Lardeux³、藤井正明^{1,2}

【序】7-アザインドール(7AzI)はDNA核酸塩基のモデル分子と言われており、その2量体は光励起によりプロトン移動反応を起こすことが良く知られている[1,2]。溶液の実験でもプロトン移動反応の存在が示唆されており[3,4]、水素結合クラスターにおいても光励起による移動反応が期待される[5]。

7AzI は分子内に N 原子と NH 基を持つため、双方をアンモニア(NH₃)分子がワイヤー状に水素結合したブリッジ構造を形成することが可能である。一方、7-ヒドロキシキノリン(7HQ)は7AzIと同様、分子内にプロトン受容基・供与基を併せ持つ分子であり、NH₃分子がワイヤー状に水素結合したクラスターを形成することが分かっている。S. Leutwyler らは、7HQ/NH₃(1 : 3)クラスターを紫外光励起後に可視発光を観測し、量子化学計算の結果、enol 型から keto 型への反応経路が^{*}状態を経由したことから、この反応はアンモニアワイヤー上の連鎖的水素原子移動であると結論した[6,7]。本研究では、7AzI/NH₃ クラスターに着目し、超音速ジェットレーザー分光法及び量子化学計算を用いて、ワイヤー上の連鎖的なプロトン/水素原子移動反応の有無とそのメカニズムの検証を行った。

【方法】実験では、超音速ジェット法で生成した 7AzI/NH₃ (1 : *n*)クラスター(*n* = 1-3)に、多光子イオン化分光法、IR-dip 分光法、レーザー誘起蛍光分光法を適用し、各クラスターの構造と反応性について調べた。さらに、高速量子化学計算プログラムTURBOMOLEを用いて、始状態・各中間体・終状態について Cs 対称性における励起状態の構造最適化計算を行い、7AzI/NH₃クラスターのプロトン/水素移動反応経路を描いた。

【結果】クラスターイオンと可視・紫外発光を同時にモニターしながら紫外レーザーを照射・波長掃引して LIF スペクトルを測定したところ、反応生成物 Tautomer からの可視発光が観測されず、7AzI/NH₃ (1 : *n*)クラスター(*n* = 1-3)は光化学的に安定であることが明らかになった(図1)。

IR-dip 分光法とMP2計算の比較から、7AzI/NH₃(1 : 2)クラスターは、アンモニア分子の水素結合によるブリッジ構造であると帰属した。一方 7HQ/NH₃ (1 : 3)クラスターも同様のブリッジ構造であることが分かっている。図2に、7AzI/NH₃ (1 : 2)クラスターと7HQ/NH₃ (1 : 3)クラスターの、Normal構造とプロトン/水素移動によって生成する Tautomer 構造の、^{*}と^{*}状態の基底状態からの垂直遷移エネルギーを示した。Normal構造と Tautomer 構造の基底状態の最適化構造を、基底関数に def-SV(P)を用い、MP2法で計算し、その構造での^{*}と^{*}励起状態エネルギーをCとHに def-SV(P)、NとOに aug-cc-pVDZの基底関数を用いて ri-CC2法で計算した。7HQ/NH₃ (1 : 3)クラスターについては、Tautomer 構造の^{*}状態のエネルギーが Normal 構造よりも 0.8eV 安定と見積もられ(図2(b))、^{*}への励起により互変異性化反応が起きるといふ Leutwyler らの結果と一致し

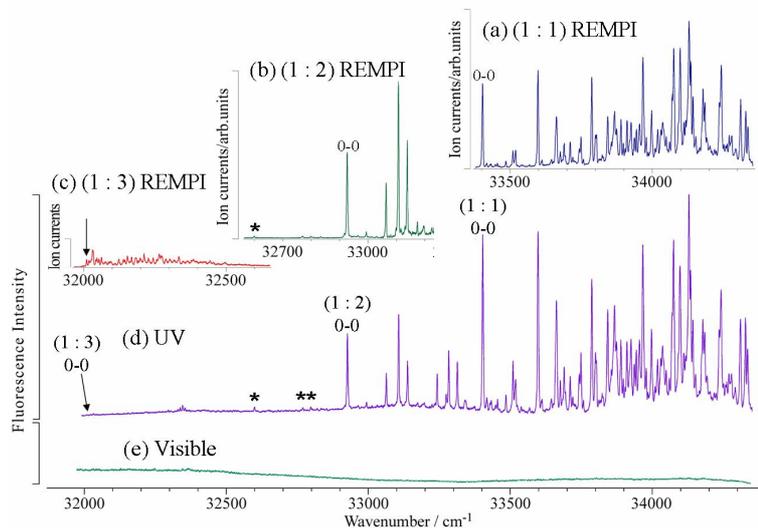


図1 (a)-(c) ; 質量選別共鳴多光子イオン化(REMPI)スペクトル、(d)-(e) ; 同時測定した紫外・可視発光モニターのLIFスペクトル

た。また、7AzI/NH₃ (1 : 2) クラスターの計算においても、Tautomer 構造の ¹A' 状態が Normal 構造よりも 0.86eV 安定と見積もられ (図 2(a))、7HQ と同様のエネルギー関係を示した。よって、7AzI/NH₃ (1 : 2) クラスターにおいても励起状態プロトン/水素移動反応が起こると予想できるが、我々の実測では 7AzI/NH₃ (1 : n) クラスター (n = 1-3) からの可視発光が見られず反応は起きていないと考えられる (図 1(e))。

7AzI と 7HQ での励起状態反応性の違いを検証するために、量子化学計算を用いて、反応経路に沿った ¹A' 状態と ¹A'' 状態のエネルギー

を求め、反応座標を横軸、エネルギーを縦軸にしてプロットし、¹A' 状態を経由するプロトン移動反応経路と、¹A'' 状態を経由する水素移動反応経路のポテンシャルエネルギー曲線を得た。まず、7AzI/NH₃(1 : 2) クラス

ターの反応経路中の種々の分子種に対して ¹A' など A' 対称性の励起状態に対する構造最適化計算を行ない、その構造での ¹A'、¹A'' 電子状態のエネルギーを求めた。図 3 に、Normal 構造と、最初の中間体 7AzI-NH₄-NH₃ 構造、Tautomer 構造の 3 つについて ¹A' 状態のエネルギーを青い丸、その構造における ¹A'' 状態のエネルギーを赤丸で示した。基底状態の最適化構造からの垂直遷移エネルギー (VTE) も両端に示してある。その他の反応経路上の点についても、N-H 距離を伸ばして固定しながら計算し、最低

励起状態として反応座標に沿った ¹A' 状態の反応経路を得た。この結果、¹A' 状態はつねに ¹A'' 状態のポテンシャル曲線より安定で、両者は交差しないことが分かった。¹A' 状態では常にプロトンだけが水素結合ブリッジを移動しており、7AzI/NH₃ クラスターでは、水素移動反応よりプロトン移動反応の起きる可能性が高いことが明らかになった。

講演では、7AzI/NH₃(1 : 2) クラスターの、¹A' 状態を含む A'' 状態への構造最適化計算によって得られる反応経路に対する計算、及び同レベルの計算を 7HQ/NH₃(1 : 3) クラスターに適用した結果を比較し、7AzI/NH₃ クラスターの光反応性について議論する。

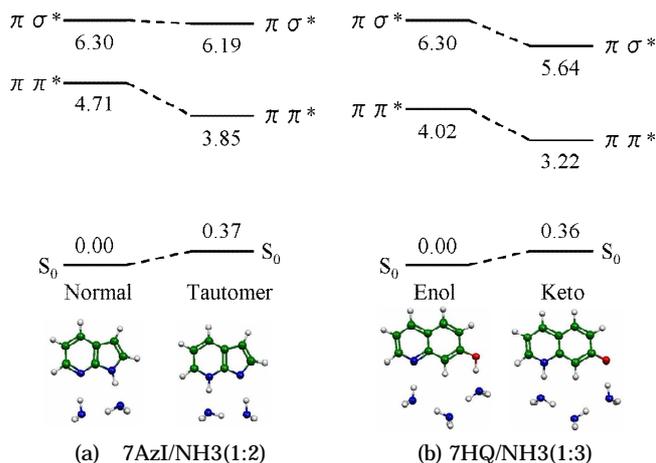


図 2 始状態と終状態の S₀, ¹A', ¹A'' 状態エネルギーの比較

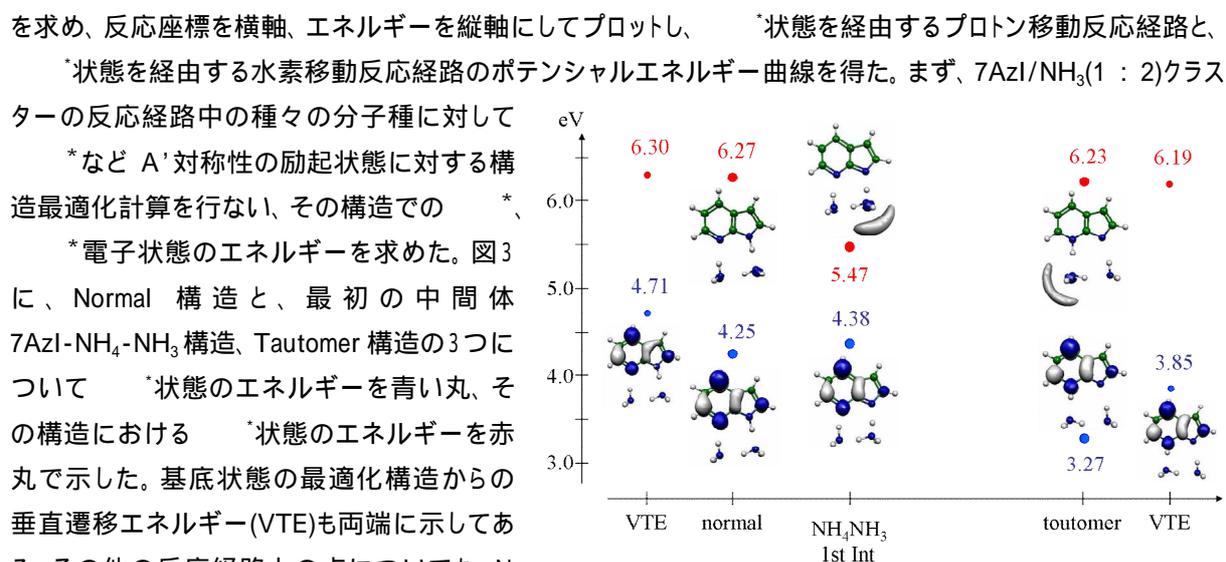


図 3 7AzI/NH₃(1:2) の A' 状態への構造最適化計算による反応経路

- [1] A. Douhal, S.K. Kim, A.H. Zewail, *Nature* **378**, 260 (1995)
- [2] J. Catalan, J.C. Valle, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **318**, 629 (2000)
- [3] S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem.* **102**, 7740 (1998)
- [4] S. Takeuchi, T. Tahara, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **104**, 5285 (2007)
- [5] A. Hara, K. Sakota, M. Nakagaki, H. Sekiya, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 30 (2005)
- [6] C. Tanner, C. Manca, S. Leytwyler, *Science* **302**, 1736 (2003)
- [7] C. Tanner, C. Manca, S. Leytwyler, *J. Chem. Phys.* **122**, 204326 (2005)