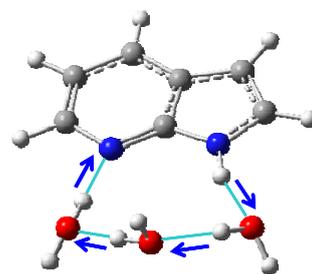


3B10 7-アザインドール溶媒和クラスターの多重プロトンリレー2  
- 水ネットワークを介したプロトンリレーの発見 -  
(九大院理) 迫田憲治, 井上尚美, 石川渉, 関谷博

【序論】水素結合を介したプロトン・水素原子リレー反応は、最も基本的な化学反応の1つであり、そのメカニズムを詳細に解明することは、複雑な系における化学反応を分子レベルで理解する上で極めて重要である。例えば、細胞中での蛍光マーカーとして広く用いられている緑色蛍光蛋白質の発光部位や、生体膜を介して行われるプロトン輸送において、多重プロトンリレーが生じていることが明らかにされている。また、水中におけるプロトン伝導は、他のイオン伝導よりも1桁程度速いことが知られているが、これは、水分子が形成する水素結合ネットワークに沿ってプロトンが次々と移動するグロウタス機構によって理解されている。

このように、水素結合を介した多重プロトンリレーは、様々な系のダイナミクスを分子レベルで理解するための鍵を握っている。多くのプロトンリレーが、凝縮相において進行する反応であることを考えると、凝縮相中で進行している反応をそのままプローブすることが望ましい。しかしながら、凝縮相中のプロトンリレーは、反応中心を取り囲む溶媒分子から絶えず影響を受けているため、そのダイナミクスを明瞭に描き出すことは非常に難しい。よって、多重プロトンリレーの反応ダイナミクスを分子レベルで描き出すことの出来る簡単なモデル系による詳細な研究が望まれる。

本研究では、光励起によってプロトンリレーが生じる代表的な分子の1つである7-アザインドールの水和クラスターにおける励起状態多重プロトン・水素原子リレー(ESMPT/HT)に注目した(スキーム1)。凝縮相において7-アザインドール水和クラスターは、ESMPT/HTが生じることが報告されている。しかしながら、プロトンリレーに必要な水分子数や詳しい反応ダイナミクスに関しては、未解明な点が多い。また、孤立気相中に生成した水和分子クラスター中において、多重プロトンリレーが明確に観測された報告例は無い。そこで本研究では、孤立気相中に生成した  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) クラスターの多重プロトン/水素原子リレーに関して詳細に調査した。



スキーム1

【実験】超音速ジェット冷却された  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$  クラスターの質量選別2波長共鳴2光子イオン化(RE2PI)スペクトル, UV-UV ホールバーニング(HB)スペクトル, 蛍光励起(FE)スペクトルを測定した。また、振動の帰属を行うため、量子化学計算(CIS/6-31++G\*\*)を行った。

【結果・考察】Fig. 1に、(a) UV 蛍光のみを検出した FE スペクトル、(b) 可視蛍光( $>570\text{nm}$ )のみを検出した FE スペクトル、(c)  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターの RE2PI スペクトル、(d)  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターの RE2PI スペクトルを示す。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) クラスターの構造は、中嶋らによる高分解能電子スペクトル、及び藤井らによる IR-dip スペクトルの測定によって、7AI の NH 基と複素環の N 原子を  $\text{H}_2\text{O}$  が橋架けする環状構造であることが明らかにされている。Fig. 1(c) 及び(d)に示す RE2PI スペクトルを基に、Fig. 1(a)及び(b)の FE スペクトルに観測されている振電バンドを帰属した。可視蛍光をモニターした FE スペクトル(Fig. 1(b))では、 $33300\text{ cm}^{-1}$  付近まで、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターに帰属される振電バンドのみが観測されている。過去の研究から、可視蛍光は ESMPT/HT によって生成した水和 7AI の互変異性体からの発光と考えられることから、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  クラスターにおいて励起状態3重プロトン・水素原子リレーが生じていると結論した。更に、Fig. 1(b)では、 $33300\text{ cm}^{-1}$  以上のエネルギー領域において、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターに帰属される振電バンドが新たに観測された。この結果は、

7Al(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> クラスタでは、0-0 遷移から+744 cm<sup>-1</sup>以上のエネルギー領域において、励起状態4重プロトン・水素原子リレーが生じていることを示している。以上の結果は、クラスタサイズによって、多重プロトン・水素原子リレーの反応しきい値が異なることを明確に示している（以下、多重プロトンリレーと略する）。

多重プロトンリレーにおける反応しきい値のサイズ効果を解明する手掛りを得るために、7Al(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>及び7Al(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>クラスタのHBスペクトルを測定した(Fig. 2及びFig.3)。Fig. 2では、HBとRE2PIスペクトルの相対バンド強度が異なる。これは、以前に報告した7Al(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>クラスタと同様に、水和7Alのイオン化断面積に比べて、3重プロトンリレーによって生成した水和7Alの互変異性体のイオン化断面積の方が小さいためだと考えられる。一方、Fig. 3においても、HBとRE2PIスペクトルの相対バンド強度が異なる。しかしながら、4重プロトンリレーが生じていないエネルギー領域においても、HBとRE2PIスペクトルの相対バンド強度が著しく異なることから、4重プロトンリレーが、相対バンド強度の違いの主因であるとは考えられない。7Alの類似分子であるインドールの水和クラスタでは、クラスタサイズの増加に伴い、<sup>1</sup>L<sub>b</sub>状態と比べて、より極性の高い<sup>1</sup>L<sub>a</sub>状態が大きく安定化された結果、<sup>1</sup>L<sub>a</sub>状態からのブロードな蛍光が観測されることが知られている。我々が以前に報告した7Al(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-3)の分散蛍光スペクトルでも同様の蛍光が観測されている。よって、現在のところ、Fig. 3において観測されたHBとRE2PIスペクトルの相対バンド強度の違いは、<sup>1</sup>L<sub>b</sub>状態から<sup>1</sup>L<sub>a</sub>状態への内部転換（非断熱遷移）が原因であると考えている。単純に考えると、極性の高い<sup>1</sup>L<sub>a</sub>状態では、分子間水素結合が強化されることが予想されるため、多重プロトンリレーが促進されると考えられる。しかしながら、Fig. 1(b)の結果から、7Al(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>クラスタでは、<sup>1</sup>L<sub>b</sub>状態から、極性の高い<sup>1</sup>L<sub>a</sub>状態へ内部転換することによって、むしろ4重プロトンリレーが阻害されることが示唆された。

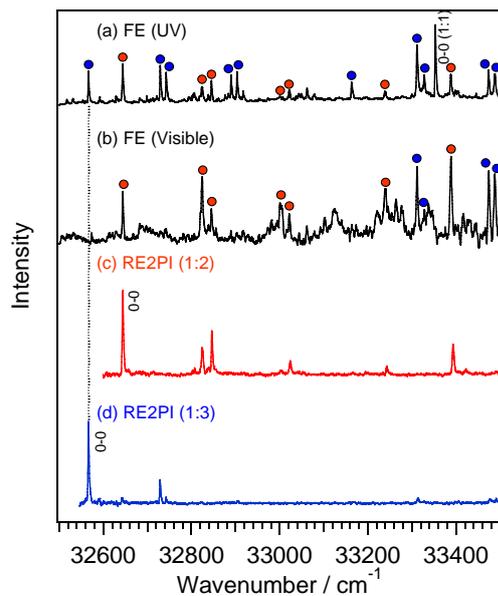


Fig. 1 (a)UVモニターのFEスペクトル, (b)可視蛍光モニターのFEスペクトル, (c)1:2クラスタ-RE2PIスペクトル, (d)1:3クラスタのRE2PIスペクトル  
●は1:2, ●は1:3に対応

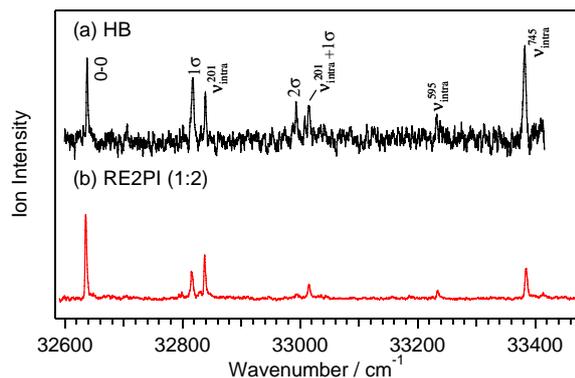


Fig. 2 (a) 1:2クラスタのHBスペクトル (b)1:2クラスタのRE2PIスペクトル, σは分子間伸縮振動

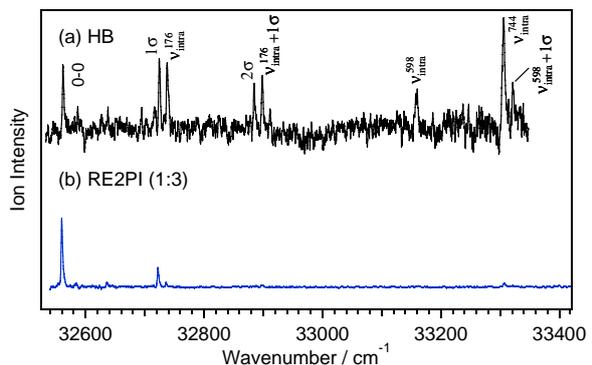


Fig. 3 (a) 1:3クラスタのHBスペクトル (b)1:3クラスタのRE2PIスペクトル, σは分子間伸縮振動