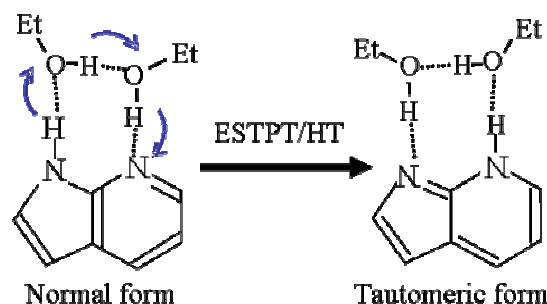


3P035

孤立気相中における 7-アザインドール・エタノールクラスターの 励起状態 3 重プロトン/水素原子移動

(九大院理)○小牟禮典之, 石川渉, 迫田憲治, 関谷博

【序】生体内や極性溶媒中に形成された水素結合ネットワーク中におけるプロトン/水素原子移動は、生体内の反応や溶媒の性質を理解するうえで重要である。近年、複数のプロトン/水素原子が移動する多重プロトン/水素原子移動が注目されている。7-アザインドール(7AI)は、分子内にプロトン供与基(NH基)とプロトン受容基(N原子)を持つことから、水素結合性溶媒



スキーム 1

がNH基とN原子を橋架けすることによって水素結合ネットワークを形成する。最近、当グループでは、7AI(CH₃OH)₂の最低電子励起状態において、2つのメタノール分子を介した励起状態 3 重プロトン/水素原子移動(ESTPT/HT)を観測した。量子化学計算との比較から、水素結合ネットワーク全体の協同的な分子間振動がプロトン/水素原子移動を著しく促進させることを明らかにした。しかしながら、多重プロトン/水素原子移動のダイナミクスを分子レベルで明らかにした研究例は非常に少なく、そのダイナミクスを詳細に解明するには、様々な系についての研究が必要である。ごく最近、孤立気相中の 7AI(C₂H₅OH)₂において、ESTPT/HTが生じることが示唆された(スキーム 1)。そこで、本研究では、7AI(C₂H₅OH)₂の多重プロトン/水素原子移動ダイナミクスについて詳細に解明するために、孤立気相中において重水素置換した 7AI(C₂H₅OH)₂の電子スペクトルを測定し、ESTPT/HT速度の振動モード依存性について調査した。

【実験】超音速ジェット冷却された7AI(C₂H₅OH)₂の質量選別共鳴2光子イオン化(RE2PI)スペクトル、および蛍光励起(FE)スペクトルを測定した。また、C₂H₅OHとC₂H₅ODの混合溶媒を導入し、OH基、およびNH基の水素原子を重水素置換した7AI(C₂H₅OH)₂-d_n(下付のnは重水素の数を示す)のRE2PIスペクトル、およびFEスペクトルを測定した。さらに、振電準位の帰属を行うため、量子化学計算(CIS/6-31++G**/6-31G*)を行った。

【結果・考察】図 1(a)-(c)に 7AI(C₂H₅OH)₂のRE2PIスペクトル、および可視・紫外蛍光をそれぞれ検出したFEスペクトルを示す。FEスペクトル(図 1(b))に観測された全ての振電バンドは、RE2PIスペクトル(図 1(a))に観測されている。一方、図 1(c)に観測される 7AI(C₂H₅OH)₁(▲)および 7AI(C₂H₅OH)₃(●)の振電バンドは図 1(b)には観測されない。可視蛍光はESTPT/HTによって生成した 7AIの互変異性体からの発光に帰属できるため、7AI(C₂H₅OH)₂においてESTPT/HTが生じていると結論した。

図 2(a)-(d)に重水素置換した 7AI(C₂H₅OH)₂-d_n(n=0-3)のRE2PIスペクトルを示す。クラスターに導入された重水素数が多くなるに従って、それぞれの 0-0 バンドに対する振電バンドの

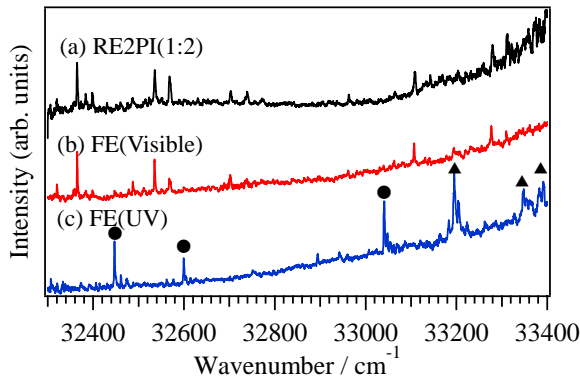


図 1 (a) $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ の RE2PI スペクトル
 (b) 可視蛍光のみを検出した FE スペクトル
 (c) 紫外蛍光のみを検出した FE スペクトル

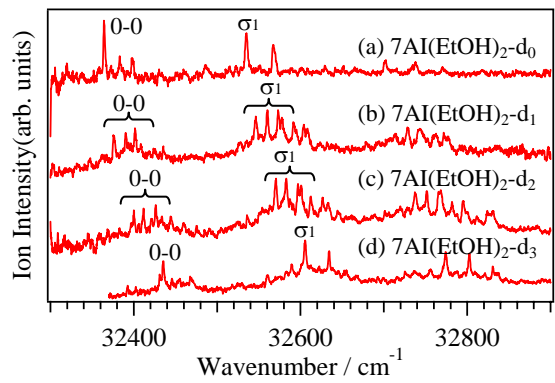


図 2 : $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{-d}_n$ ($n=0-3$) の RE2PI スペクトル

相対強度は次第に強くなっている．このことは，ESTPT/HT がトンネル機構で進行しているため，重水素置換によって反応速度が減少していることを示している．

ESTPT/HT 速度の振動モード依存性を定量的に解析するために， $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{-d}_0$ と $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{-d}_3$ の RE2PI スペクトルにおける振電バンドの相対強度比を求め， S_1 のゼロ点振動準位の ESTPT/HT 速度に対する，各振電準位の ESTPT/HT 速度の相対比の下限 (acceleration factor; f_a^{low}) を求めた．量子化学計算 (CIS/6-31++G**/6-31G*) によって得られた振動数との比較から，オリジンから $+170\text{cm}^{-1}$ に観測されたバンドを分子間水素結合が同位相で伸縮する分子間伸縮振動モード (σ_1) に帰属した (図 3)．図 4 に $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{-d}_0$ の RE2PI スペクトルと f_a^{low} を示す． $1\sigma_1$ 及び $2\sigma_1$ モードの ESTPT/HT 速度は，0-0 準位に比べて，それぞれ 2.0 倍，3.2 倍に加速されていることから， $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ の σ_1 モードは， $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の σ_1 モードと同様に ESTPT/HT を促進させる振動モードであることが分かった．一方，図 4 において X とラベルされている振電バンドは， $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の RE2PI スペクトル中にも類似の振電バンドが観測されている．しかしながら， $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の場合，この振電バンドを励起してもほとんど ESTPT/HT が加速されない (1.1 倍) のに対して， $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2\text{-d}_0$ の場合は，1.9 倍加速されることが分かった．これは， CH_3OH のメチル基が， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ のエチル基に置換されたことによる質量効果によって，分子間振動モードの変形が引き起こされたことによると推定しているが，詳細は現在検討中である．

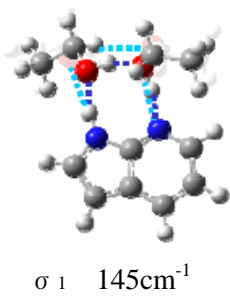


図 3 : CIS/6-31++G**/6-31G* によって得られた振動モード

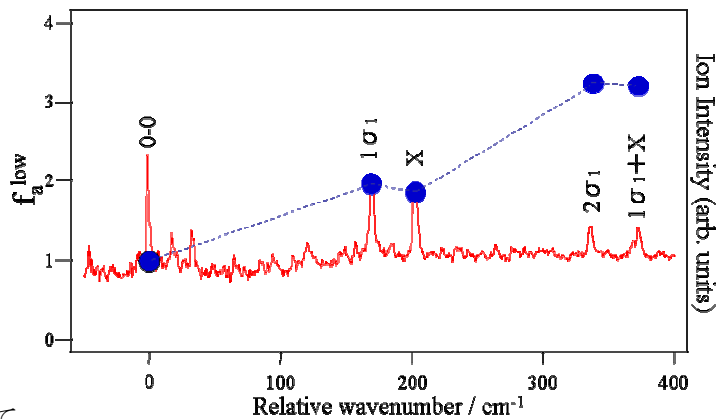


図 4 : $7\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ の RE2PI スペクトルと f_a^{low}