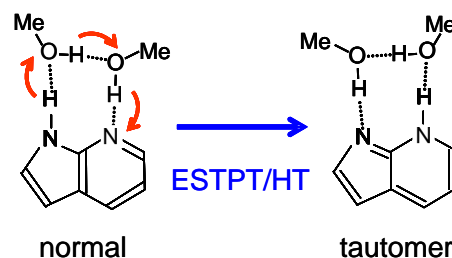


UV-IR 蛍光ディップ分光法による

7-azaindole(CH₃OH)_{1,3}の電子励起状態の帰属

(九大院理) ○井上尚美, 中垣雅之, 迫田憲治, 中野晴之, 関谷博

【序】膜タンパク質のような生体機能部位に形成された水素結合ネットワークを介した多重プロトンリレーは、生体中におけるプロトン輸送において重要な役割を果たしている。簡単なモデル系において多重プロトンリレーを詳細に調査することによって、生体中で進行している複雑な化学反応を分子レベルで理解するための基礎的な知見を得ることが出来る。7-アザインドール(7AI)溶媒和クラスターは、多重プロトンリレーが生じる系



スキーム1

として、主に凝縮相において多くの研究が行われてきた。一方、当研究室では、孤立気相中の7AI(CH₃OH)₂において、7AIとメタノール分子によって形成された環状の水素結合ネットワークを介して励起状態3重プロトン/水素原子リレー(ESTPT/HT)が生じることを明らかにした(スキーム1)[1]。7AIの励起状態には、極性の低いL_b状態と極性の高いL_a状態が近接して存在していることが知られており、理論計算から、7AIとプロトン性溶媒分子が水素結合を形成することによって、L_b状態に比べて極性の高いL_a状態が大きく安定化することが示されている。最近、7AI(H₂O)_{0,2}の高分解能電子スペクトルが報告された。測定結果と量子化学計算による解析から、7AI単量体の最低励起状態はL_b状態であるが、7AI(H₂O)_{1,2}の最低励起状態はL_a状態に帰属された[2]。しかしながら、7AI(CH₃OH)_{1,3}の最低励起状態の帰属はなされていない。励起状態の性質の調査は、多重プロトンリレーのクラスターサイズ依存性や振動モード依存性を支配する反応ポテンシャル曲面を理解するために極めて重要である。そこで、本研究では、UV-IR蛍光ディップスペクトルを測定することによって、7AI(CH₃OH)_{1,3}の最低励起状態の帰属を行った。

【実験】超音速ジェット冷却された7AI(CH₃OH)_{1,3}のUV-IR蛍光ディップスペクトルを測定した。また、励起状態の帰属を行うために、これらのクラスターについて量子化学計算(CASSCF, CASPT2/6-31++G**)を行った。

【結果・考察】UV蛍光のみをモニターして得られた7AI(CH₃OH)₁と7AI(CH₃OH)₃の励起状態におけるUV-IR蛍光ディップスペクトルを図1に示す。7AI(CH₃OH)₂についてもUV蛍光または可視蛍光のみをモニターしてUV-IR蛍光ディップスペクトルの測定を試みたが、励起状態に起因するディップは得られなかった。7AI(CH₃OH)_{1,3}のIR-UVイオンディップスペクトル[3]との比較から、図1(a)及び(b)において観測されている3130cm⁻¹付近に極大を持つブロードなバンド及び3160cm⁻¹付近に極大を持つブロードなバンドをそれぞれ7AI(CH₃OH)₁及び7AI(CH₃OH)₃の励起状態における振動バンドに帰属した。また、図1(a)及び(b)において、2800-3000cm⁻¹の領域に観測されている比較的シャープなバンドは、基底状態または励起状態のCH伸縮振動バンドであると考えられる。本実験では、UV光とIR光を遅延時間ゼロで

照射して測定しているため、図1のスペクトルには励起状態の振動バンドだけでなく、基底状態の振動バンドも観測されている。IR-UVイオンディップスペクトルとの比較から、図1(a)のスペクトルに観測された 3384cm^{-1} のバンドは、基底状態に由来する振動バンドであることが分かった。 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_3$ に関しては、基底状態の振動バンドは、主に 3151cm^{-1} , 3230cm^{-1} , 3288cm^{-1} に観測されることが予測される。しかしながら、励起状態のブロードな振動バンドと重なっているため、図1(b)のスペクトルでは、基底状態に由来する振動バンドは観測されていない。

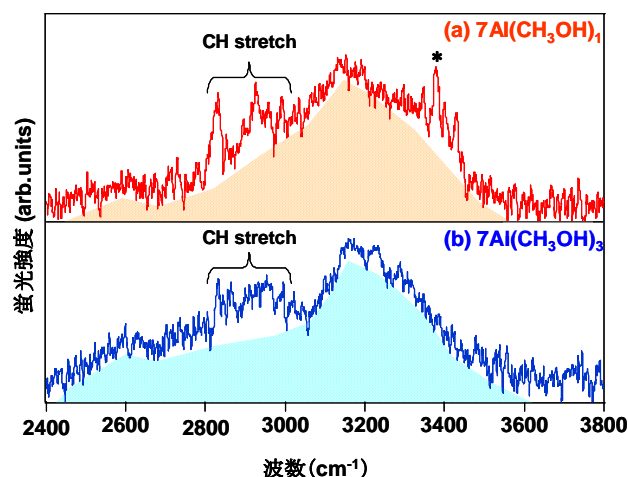


図1. $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n=1,3$) の電子励起状態のUV-IR蛍光ディップスペクトル

最近の研究において、 7AI 単量体の最低励起状態は、 L_b 状態、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ では L_a 状態であることが示されている[2]。当研究室のSakotaらによって、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_{1,3}$ の励起状態におけるUV-IR蛍光ディップスペクトルの測定が行われ、全てのクラスターにおいて、ブロードな振動バンドが観測された。この結果は、 L_a 状態に由来する振動バンドがブロードになることを示唆している。 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_{1,3}$ の励起状態におけるUV-IR 蛍光ディップスペクトルとの比較から、

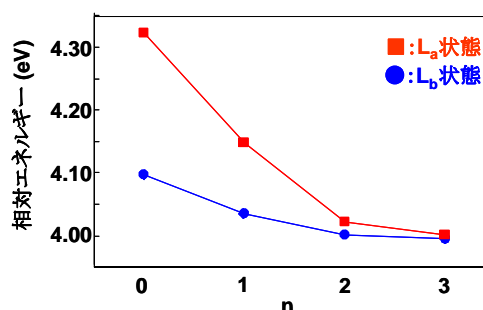


図2. $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n=0-3$) における L_b 状態と L_a 状態の S_0 状態に対する相対エネルギー (CASPT2 / 6-31++G**) の変化

今回測定した $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_1$ と $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_3$ のUV-IR蛍光ディップスペクトルにおけるブロードな振動バンドは、 L_a 状態に由来すると結論した。CASPT2によって得られた $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,3}$ の基底状態に対する L_b 状態及び L_a 状態の相対エネルギーを図2に示す。今回行った計算では、CASSCFを用いて $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_{0,3}$ の各電子状態における構造最適化を行い、CASPT2を用いてエネルギー計算を行った。図2では、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,3}$ の最低励起状態が L_b 状態になっており、実験結果と対応していないように見える。しかしながら、計算によって得られた $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,3}$ の L_a 状態と L_b 状態のエネルギー差は、約 0.1eV 以内と極めて近接していることから、計算精度を考慮に入れると、どちらの電子状態が最低励起状態に対応するかを計算結果のみから決定することは難しい。しかしながら、図2から、極性の高い L_a 状態は、 L_b 状態に比べて、メタノール数の増加に伴ってエネルギーが大きく安定化していることが分かる。よって、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_1$ と $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_3$ の最低励起状態が L_a 状態であることを示した実験結果、及びメタノール数の増加に伴って L_a 状態のエネルギーが安定化することを示した計算結果から、 $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ のESTPT/HTにおいて、反応始状態に対応するnormal構造の励起状態は、 L_a 状態であることが示唆された。

【参考文献】 [1] K. Sakota, *et. al. Chem. Phys. Lett.* **2007**, 435, 1 [2] Y. N. Svartsov and M. Schmitt, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 214310, T. B. C. Vu, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 214311 [3] K. Sakota, *et. al. J. Chem. Phys.*, in press.