

3P020

孤立気相中における 7-アザインドール・*t*-ブチルアルコールクラスターの 励起状態多重プロトン移動に関する研究

(九大院理) ○木村 賢二, 井上 尚美, 迫田 憲治, 中垣 雅之, 中野 晴之, 関谷 博

【序】水素結合ネットワーク中で進行するプロトン移動は最も基本的な化学反応の一つであり, その基礎的な知見は生体内の反応や溶媒の性質を理解するために重要である. 近年, 水素結合ネットワークに沿った多重プロトン移動が注目されている. 7-アザインドール(7AI)はプロトン供与基(N-H基), プロトン受容基(N原子)を持ち, 水素結合性溶媒がN-H基とN原子を橋掛けすることにより, 水素結合ネットワークを形成する. 最近, 当研究室において, $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2$, $7\text{AI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ の最低電子励起状態において, 二つの溶媒分子を介した励起状態三重プロトン移動(ESTPT)が観測された. さらに, 水素結合ネットワーク全体の協同的な分子間伸縮振動によりESTPTが著しく促進されることが明らかとなった. しかし, 現在までのところ, 多重プロトン移動を分子レベルで詳細に調査した研究例は少なく, そのダイナミクスを解明するためには, 様々な系について調査する必要がある. また, これらの系におけるESTPTの反応機構が, 3個のプロトンが同時に移動する「協奏的機構」なのか, プロトンが1個ずつ, 安定な反応中間体を經由して移動する「段階的機構」(この場合は励起状態三重水素原子移動の可能性もある)なのかは, いまだに明らかにされていない. 過去の研究において, $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ におけるESTPTの反応機構が, 量子化学計算(CIS/6-31++G**/6-31G*)を用いて考察されている. しかし, 最近の研究から, 実験で得られた最低電子励起状態を再現するためには, より高度な量子化学計算が必要であることが明らかとなった. したがって, 反応機構を考察するときにも, このような高度な量子化学計算が求められる.

そこで, 本研究では $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_n$ ($n=1-3$)について, 電子スペクトルを測定することにより, 励起状態多重プロトン移動について調査した. また, 高度な量子化学計算を用いることにより, ESTPTの反応機構について調査した.

【実験】超音速ジェット冷却された $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_n$ ($n=1-3$)の蛍光励起(FE)スペクトルを測定した. また, 反応機構を考察するために, 量子化学計算(CASSCF, CASPT2/aug-cc-pVDZ)を行った.

【結果と考察】

(a) $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_n$ ($n=1-3$)のFEスペクトル

$7\text{AI}(t\text{-BuOH})_n$ ($n=1-3$)の可視・紫外蛍光を検出したFEスペクトルをそれぞれ図 1(a), (b)に示す. 可視蛍光のみを検出したFEスペクトル(図 1(a))では, $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_2$ に対応する信号のみが検出された. 一方, 紫外蛍光のみを検出したFEスペクトル(図 1(b))では, $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_1$, $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_3$ に対応する信号が観測された. 可視蛍光は, 反応始状態であるnormal構造が紫外光を吸収し, ESTPTを生じた結果生成したtautomer構造からの発光に帰属できる. したがって, FEスペクトルの結果から, $7\text{AI}(t\text{-BuOH})_n$ では $n=2$ の場合において, 選択的にESTPTが生じていることが明らかとなった(図 2). 現在, $7\text{AI}(\text{CH}_3\text{OH})_2$, $7\text{AI}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ で見られたような振動モード選択性が観測されるか調査中である.

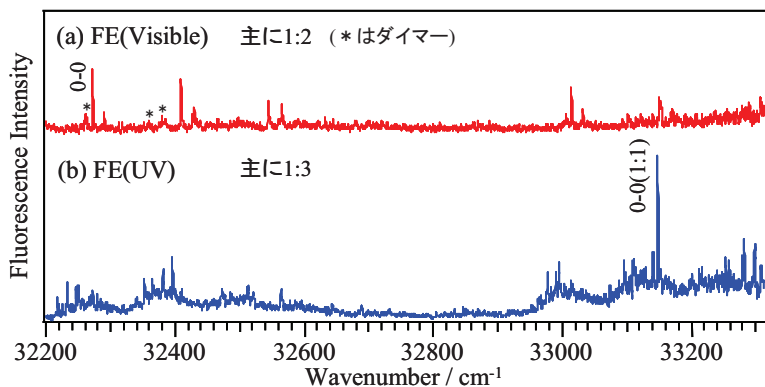


図 1. $7\text{Al}(t\text{-BuOH})_n$ ($n=1-3$)の(a)可視蛍光, (b)紫外蛍光を検出した FE スペクトル

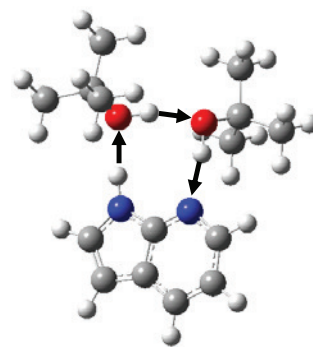


図 2. $7\text{Al}(t\text{-BuOH})_2$ の ESTPT

(b) 反応機構についての考察

反応機構を考察するためには、高度な量子化学計算が求められる。しかし、高度な計算はそれだけコストが高いため、 $7\text{Al}(t\text{-BuOH})_2$ のような原子数の多いクラスターに適用するのは困難である。そこで、 $7\text{Al}(t\text{-BuOH})_2$ と同様にESTPTを生じる $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ について、反応座標に沿った遷移状態(TS)ならびに反応中間体(int1, int2)のエネルギーを計算することにより、反応機構を考察した。今回の計算では、構造最適化はCASSCF法、各構造におけるエネルギー計算はCASPT2法を用いて行った。

$7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ のESTPTにおいて、協奏的機構、及び段階的機構の反応経路中に現れる各構造のエネルギーをnormal構造からの相対エネルギーによって示したものを、それぞれ図 3(a), (b)に示す。協奏的機構(図 3(a))では $\pi\pi^*$ 状態のエネルギーを計算した。一方、段階的機構(図 3(b))では, int1, int2 については, $\pi\pi^*$ 状態(実線)と $\pi\sigma^*$ 状態(破線)のエネルギーを計算し, $\pi\pi^*$ 状態のほうがエネルギー的に安定であることが分かった。そこで, ESTPTが協奏的機構, 段階的機構のどちらの反応機構で進行するかを確かめるために, 各構造の $\pi\pi^*$ 状態におけるエネルギーを比較した。その結果, 協奏的機構におけるTSのエネルギーは, 段階的機構におけるint1, int2 のそれと比較して, それぞれ 0.91 eV, 0.71 eV安定であることが分かった。段階的機構における反応障壁は, int1, int2 のエネルギーよりもさらに高いことから, $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ のESTPTは主に $\pi\pi^*$ 状態を経由した協奏的機構で進行すると考えられる。これらの結果は, 本研究の対象である $7\text{Al}(t\text{-BuOH})_2$ においても, 協奏的機構でESTPTが進行する可能性を示している。

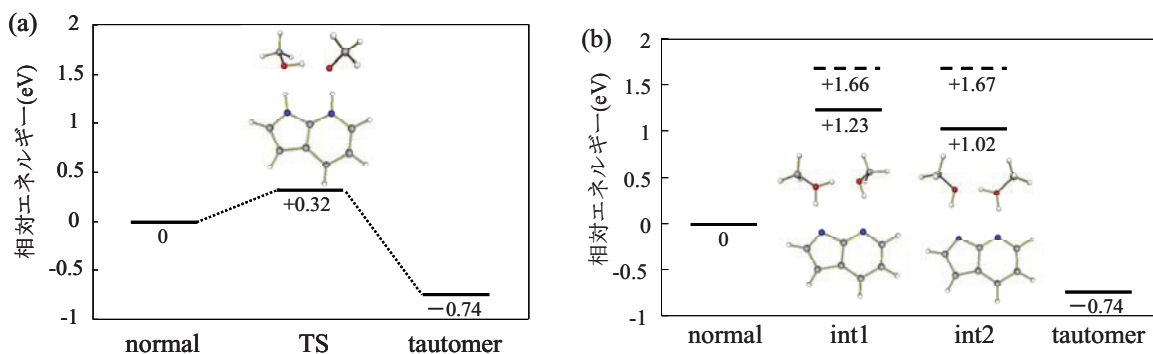


図 3. $7\text{Al}(\text{CH}_3\text{OH})_2$ の(a)協奏的機構, (b)段階的機構における normal 構造に対する相対エネルギー (実線 $\pi\pi^*$ 状態, 破線 $\pi\sigma^*$ 状態) (CASPT2/aug-cc-pVDZ)