

## 2P015 赤外分光を用いた 7-アザインドール互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応の研究：ND 伸縮・NH 変角振動の測定 (神戸大院理) ○中野拓海・富宅喜代一・石川春樹

【序論】7-アザインドール(7-AI)二量体に紫外光を照射すると、二組の NH...N 水素結合間でプロトンが移動する励起状態二重プロトン移動(ESDPT)反応を起こすことが知られている(図1)。この反応によって生成された 7-AI 互変異性型二量体は可視蛍光を発して基底状態に戻った後、逆 DPT 反応を起こしてノーマル型二量体に戻る。この逆反応の活性化エネルギーは低

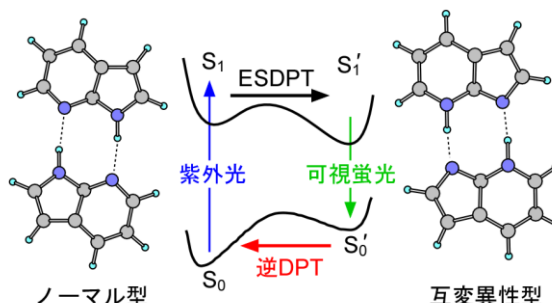


図1. 7-AI 二量体の二重プロトン移動反応の模式図

く赤外励起による反応誘起の可能性がある。また、互変異性型二量体からの逆 DPT 反応は基底状態のプロトン移動反応のモデルとみなすこともでき興味深い系である。DPT 反応と関係が深いと考えられる NH 伸縮振動のスペクトルには、反応の影響が現れると期待される。そこで我々は、ジェット冷却した 7-AI 互変異性型二量体の NH 伸縮振動の赤外分光を行ってきた[1]。これまでに、逆対称 NH 伸縮振動の観測を行い、そのバンド形状と振動励起後のダイナミクスについて議論した。その結果、NH 伸縮バンドの広いバンド幅が DPT 反応障壁付近のポテンシャルの高い非調和性を反映していると解釈された。また、NH 基の水素を重水素に置換した NH-ND 体についても観測を行い、H-D 置換により NH 伸縮バンドの形状が大きく変化することを見出した。本研究では、より詳細な H-D 置換効果の検討のために、7-AI 互変異性型二量体の ND 伸縮振動の観測を行った。また反応障壁の高さについての情報を得るために、より低波数の NH 変角振動についても観測を行ったので、これを報告する。

【実験】これまで用いてきた赤外光パラメトリック発振/増幅器(IR-OPO/OPA)の発振波数では ND 伸縮振動や NH 変角振動領域の測定ができない。そこで、本研究では IR-OPO/OPA のシグナル光とアイドラー光を AgGaSe<sub>2</sub> 結晶に導入し、発生した差周波を用いて低波数領域の観測を行った。差周波発生により 1500 - 2200 cm<sup>-1</sup> の出力が得られた。また、光路を窒素でパージすることにより大気中の水の吸収による赤外光強度の減少を抑えた。

ジェット冷却した互変異性型二量体は既報[1]の方法を用いて生成した。ジェット中のノーマル型二量体にノズル噴出口の直下で紫外光を照射すると ESDPT 反応により互変異性型二量体が生成される。互変異性型二量体は可視蛍光を発して基底状態に緩和した後、He ガスとの衝突により振動基底準位まで冷却される。このジェット冷却された 7-AI 互変異性型二量体にノズル下流で可視光を照射し、波長掃引することで蛍光励起スペクトルを得た。重水素体は重水との H-D 交換によって得られる 7-AI 重水素置換体を用いて生成した。赤外スペクトルは、赤外遷移による振動基底状態の分布数の減少を蛍光強度の減少としてとらえる赤外-可視二重共鳴分光法を用いて測定した。この方法により NH-NH 体、NH-ND 体、ND-ND 体の ND 伸縮振動領域および NH-NH 体の NH 変角振動領域の赤外スペクトルを得た。

## 【結果と考察】

### ND 伸縮振動の観測

本研究で測定した赤外スペクトルを図 2 に示す。量子化学計算によると NH-NH 体はこの領域の基音を持たないと予想されたが、スペクトルには数本のバンドが現れた。この  $2000\text{ cm}^{-1}$  付近の数本のバンドは 3 つのスペクトル全てに現れているので、骨格振動等の結合音であると考えられる。一方、NH-ND 体、ND-ND 体に見られ、NH-NH 体に現れていない  $2120\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドを目的とする ND 伸縮振動バンドと帰属した。NH-ND 体、ND-ND 体はともにピークが重なったブロードな形状を示しており、NH-ND 体の ND 伸縮振動バンド幅は ND-ND 体に比べて狭いことがわかる。以前測定した NH 伸縮振動スペクトルでは、NH-NH 体のバンド幅に比べて NH-ND 体のバンド幅が狭くなっていた。これらの結果から、NH-NH 体、ND-ND 体のようなホモダイマーに比べて、ヘテロダイマーである NH-ND 体のバンド幅が狭いという傾向が見出された。この傾向は、H-D 置換によって二量体内の単量体ユニット内及びユニット間の振動エネルギーの流れが変化したことが原因であると考えられる。DPT 反応には二量体全体へエネルギーが行き渡ることが必要なので、この振動エネルギーの流れの変化は DPT 反応へも影響するものと考えられる。

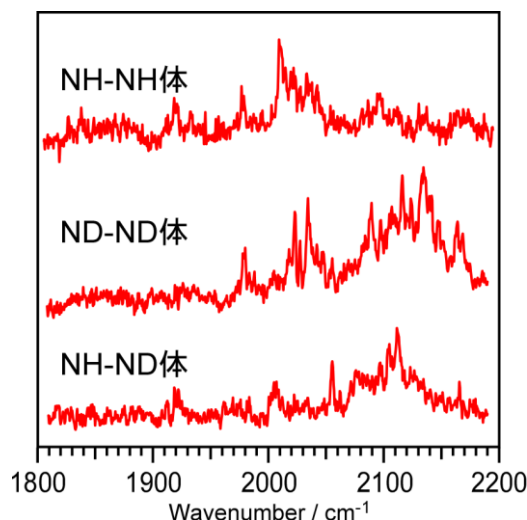


図 2. 7-AI 互変異性型二量体の ND 伸縮振動領域の赤外スペクトル

### NH 変角振動の観測

図 3 に今回測定された NH 変角振動領域のスペクトルを示した。  $1612\text{ cm}^{-1}$  と  $1626\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークが見られた。さらに  $1700\text{ cm}^{-1}$  から  $1800\text{ cm}^{-1}$  にかけてブロードなバンドが観測された。今回、窒素ページを行って空気中の水の吸収の影響を除くようにしたが、依然として水の吸収による赤外レーザー強度の低下の影響が大きい。そのため、バンドの帰属やバンド形状の議論をするためには、スペクトルの SN 比を上げる必要がある。今後、ページの効果を上げて測定を行い、NH 変角バンドについて議論を進める予定である。

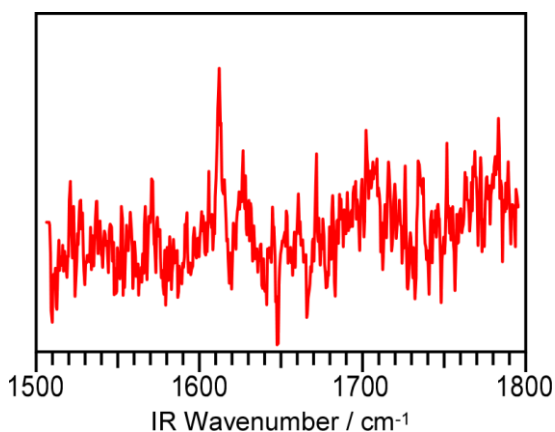


図 3. 7-AI 互変異性型二量体の NH 変角振動領域の赤外スペクトル

## 【文献】

[1] H. Ishikawa, H. Yabuguchi, Y. Yamada, A. Fujihara, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).