

1 級アミドクラスター負イオンの光電子分光 (2)

アルキル基伸張の効果

(東北大院・理) ○吉田 啓二, 藤井 朱鳥, 前山 俊彦

アミド分子の水素結合クラスター負イオンは、ポリペプチド中に生じた余剰電子の振る舞いを探る上で有用なモデル系と考えられる。小サイズの中性1級アミド (RCONH_2) クラスターでは、分子間相互作用はアミド基同士の水素結合によって大枠が決定され、2量体を構成単位とした梯子構造をとると予想される (講演1A16参照[1])。しかし、余剰電子の付加によって生じる負イオン状態の電子束縛機構や幾何構造には、側鎖の長さによって、水素結合強度の違い、集合構造を形成する際の立体障害、あるいは低振動モードの増加に伴うエネルギー緩和速度の変化などが影響を及ぼす可能性がある。我々の研究グループは、側鎖の長さが異なる3種の1級アミド ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) のクラスター負イオンに対して光電子分光測定を行った。いずれの場合も原子価軌道を余剰電子が占有する通常の負イオン状態とともに、電子を長距離引力で束縛した負イオン状態 (多極子束縛状態) と帰属される光電子バンドが観測されたが、それぞれの電子状態およびその構造異性体 that 出現するクラスターサイズにはアルキル基の長さによって顕著な違いが生じた。

図1に最近測定したプロピオンアミド系 ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; PA_n^- ; $n=5\sim 11$) の1064 nm励起の光電子スペクトルを示す。アセトアミド系 ($\text{R}=\text{CH}_3$; AA_n^- ; [1]) と同様に、垂直電子脱離エネルギー (VDE) が0.2 eV以下のバンドと、より高エネルギー側のバンドの2系列が観測された。これらはともに多極子束縛状態の異性体由来する。高エネルギーのバンドが $n=9$ 以降のサイズで消失する現象も共通している。しかし両者を比較すると、 PA_n^- 系では $n=7$ において低エネルギーバンドが主成分となり、更に $n=8$ でも低エネルギーバンドが明らかなピークを生じさせているという明確な相違がある。[1]での帰属を踏襲すれば、低エネルギーバンドがStraight型異性体、高エネルギーバンドがFolded型異性体由来するので、ここで観測された現象はアルキル基を伸長させたことによって負イオン状態における梯子構造の折り畳みが阻害されたことを示す。アルキル基が伸びるとアミド分子間の水素結合が強まり、かつ折れ曲がり際の立体障害が大きくなると予想されることから、[1]で行ったバンドの帰属と異性体転換の仮説はこの結果と良い整合性を示す。 $n=7$ でFolded型がほ

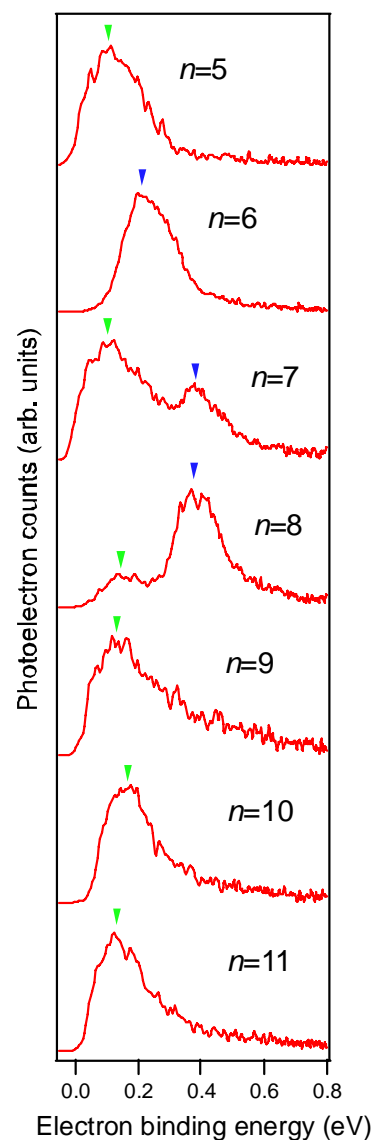


図1 PA_n^- の光電子スペクトル
@1064 nm

とんど生成しないのは、梯子状水素結合ネットワークの両末端のfree NH基を近接させようとする
と、偶数量体と比べて梯子構造を大きくねじらなくてはならず、折り畳みの際にアルキル基を巻
き込んでしまうために、立体障害が影響が現れやすいのが原因と解釈できる。

図2には PA_n^- 系 ($n=6\sim 14$) の355 nm励起の光電子スペクトル
を示す。VDEが0.4 eV以下の多極子束縛状態の異性体バンドは
スペクトル分解能の低下のため分離されずに観測されたが、
 $n=7$ 以上のサイズでVDE値2.2~2.5 eVの原子価負イオン状態に
よる幅広いバンドが現れた。ただし、VDEシフトの異常性か
ら原子価負イオン状態出現の真のしきいサイズは $n=8$ と推定
している。これまでの研究において、原子価負イオン状態出
現のしきいサイズがホルムアミド ($R=H$; FA_n^- ; [2]) 系では $n=7$
以下、 AA_n^- 系では $n=13$ と決定したが[3]、今回の測定結果を加
えると、しきいサイズがアルキル基の長さに単調には依存し
ないことがわかる。原子価負イオン状態の生成は、中性クラ
スターが電子を捕捉して、まず多極子束縛状態 (または溶媒
和電子状態) を形成した後に、そこから活性化障壁のある非
断熱遷移を経て起こると考えられている[2]。したがって、原
子価負イオン状態の出現しきいサイズがアルキル基の長さ
に対して様な依存性を示さないのは、アルキル基の長さに関
連する複数の要因が非断熱遷移の効率に影響を及ぼしている
ためだと推測される。アミド分子間の水素結合を強める効果
は、非断熱遷移に伴う分子配列の最配向を阻害するため、非
断熱遷移を起りにくくする影響を与えるであろう。これは、
 FA_n^- 系より AA_n^- 系のしきいサイズが大きいことに対応してい
る。 AA_n^- 系と PA_n^- 系とでは、同一サイズでの各電子状態のVDE
値がほとんど変わらないことから、それらの状態でのクラ
スター構造には大きな差異はないと考えられる。したがって、
 PA_n^- 系でしきいサイズが小さくなったのは、各電子状態間の
相対的なエネルギー関係の変化、あるいはアルキル基の低振
動モードの数の増加に起因して非断熱遷移の効率が変わった
ためだと推測される。

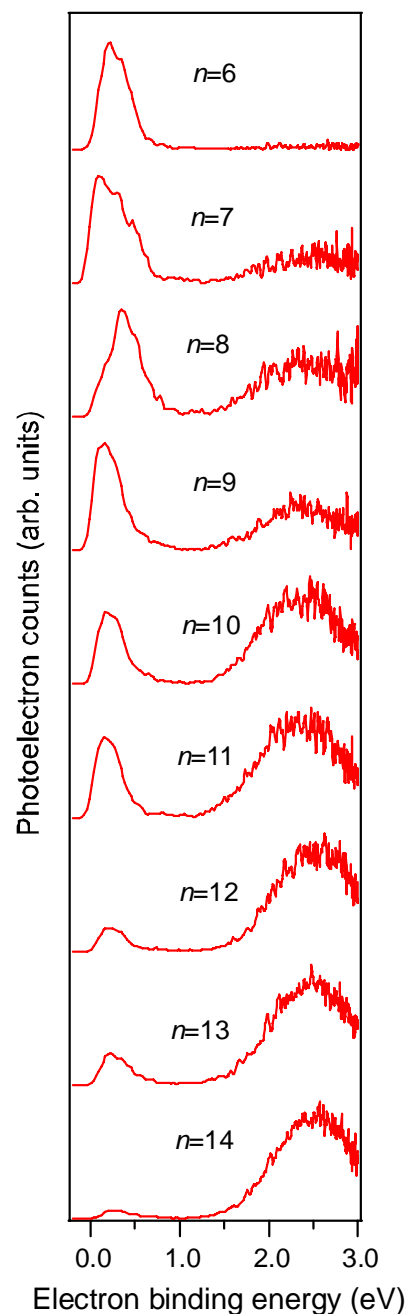


図2 PA_n^- の光電子スペクトル
@355 nm

【参考文献】

- [1] 吉田, 藤井, 前山, 本討論会1A16要旨
- [2] T. Maeyama, Y. Negishi, T. Tsukuda, I. Yagi, and N. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827 (2006)
- [3] 吉田, 藤井, 前山, 2009年分子科学討論会3P017要旨