

### 3P-005

7-Azaindole 水和クラスターにおける水素結合組み換えと励起状態プロトン移動の研究

(九州大学)池上 勇人, 迫田 憲治, 関谷 博

Spectroscopic study on the H-bonded rearrangement and the excited state proton transfer in 7-Azaindole( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ ( $n=2,3$ ) cluster

(Kyushu Univ.) Hayato Ikegami, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

**【序】** 水素結合ネットワーク中におけるプロトン移動は、生体反応において重要な役割を果たしている。我々は生体分子のモデル系として7-Azaindole [7AI] の溶媒和クラスターに注目して研究を行っている。過去の研究から、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  の  $S_1$  状態では励起状態プロトン移動 (ESPT) が起こるが、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  (図1) の  $S_1$  状態においては、振動余剰エネルギーの小さな領域では ESPT が起こらないことが示されている。しかしながら、最近の研究から、 $S_1$  状態において、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の振動余剰エネルギーが大きくなるに従い、各振電状態の寿命が短くなることが明らかにされた。そこで本研究では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の電子スペクトル及び  $S_1$  状態における IR スペクトルを測定することで、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の励起状態ダイナミクスを調査した。

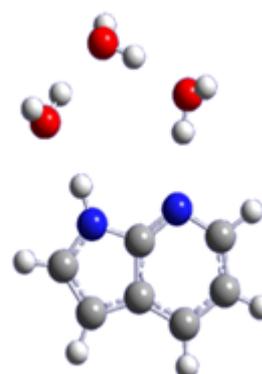


図1  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタ

**【実験】** 超音速ジェット法によって生成した  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の蛍光励起 (FE) スペクトル、および  $S_1$  の各振電状態における IR スペクトルを測定した。FE スペクトルでは、色ガラスフィルターを用いて、検出する蛍光の波長領域を選別した。

IR スペクトルの測定では、FE スペクトルで帰属された  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の各振電状態にポンプ光を固定して、各振電状態の IR スペクトルを測定した。

**【結果と考察】** 検出する蛍光の波長領域を変化させたときの FE スペクトルを図2に示す。過去に報告された  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$  および  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の共鳴2光子イオン化 (R2PI) スペクトルとの比較から、図1に観測された各振電バンドの帰属を行った (●:  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ , ■:  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ )。図2(c)では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の  $S_1$ - $S_0$  0-0 バンドが観測されているが、500 nm よりも長波長側の蛍光を検出した FE スペクトル (図2(a),(b)) では、 $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の 0-0 バンドは観測されていない。しかしなが

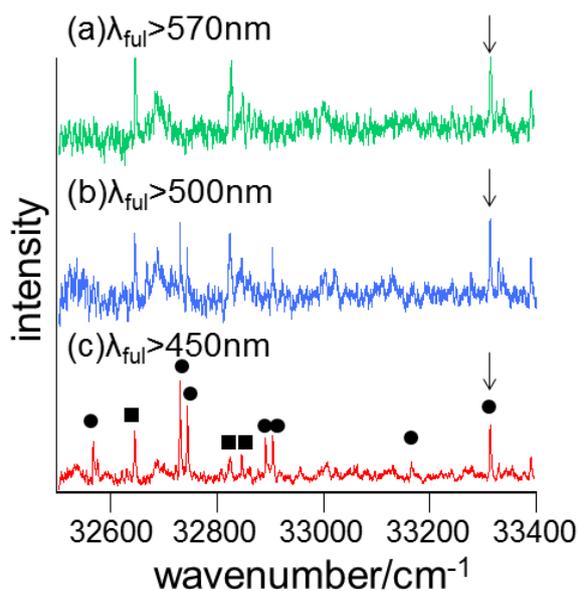


図2  $7\text{-AI}(\text{H}_2\text{O})_3$  の FE スペクトル

(●:  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_2$ , ■:  $7\text{AI}(\text{H}_2\text{O})_3$ , ↓:  $33313\text{cm}^{-1}$ )

ら,  $33313\text{ cm}^{-1}$  (図 2 ↓) に観測されている  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の分子内振動 ( $7\text{Al}$  の骨格振動) に注目すると,  $570\text{ nm}$  よりも長波長の蛍光のみを観測している図 2(a) においても, 明らかに振電バンドが観測されている. このことは,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の  $S_1$  状態において, 振動余剰エネルギーが  $+745\text{ cm}^{-1}$  以上の領域では, ESPT が生じていることを示している.

$7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の各振電バンドに UV 光を固定して測定した,  $S_1$  状態における IR スペクトルを図 3 に示す. 0-0 バンドをプローブしたときに得られた IR スペクトルでは,  $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  付近に亘って非常にブロードな振動バンドが観測されている. ( $3100\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  に観測されている比較的シャープなバンドは,  $S_0$  状態の振動バンドである.)

我々は, このブロードな振動バンドを水素結合した NH 基および OH 基の伸縮振動に帰属した. NH/OH 伸縮振動領域に注目して図 3 の各 IR スペクトルを比較してみると, 0-0 バンドをプローブしたときに比べ,  $+162\text{ cm}^{-1}$  以上に観測される振電バンドをプローブしたときのほうが, NH/OH 伸縮振動バンドがブルーシフトしていることが分かる. このことは,  $S_1$  状態において,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  に振動余剰エネルギーを与えると,  $7\text{Al}$  と水分子とで形成される水素結合ネットワークが変化していることを示している. ここで,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドにおける IR スペクトルを見てみると, 0-0 バンド, 及び  $+176\text{ cm}^{-1}$  以降の振電バンドを励起したときと比べて, NH/OH 伸縮振動バンドの位置および形状が若干異なっていることが分かる. 0-0 バンド, 及び  $+176\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドを励起したときの IR スペクトルを 31% と 69% の割合で合成すると,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の IR スペクトルが良く再現できることが分かった. このことは,  $+162\text{ cm}^{-1}$  の振電バンドを励起すると, 0-0 状態で安定であった水和構造と, 水素結合ネットワークが変化した別の水和構造が共存していることを強く示唆している.

過去の研究から,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  は  $S_0$  状態において,  $7\text{Al}$  と水 3 分子が環状水素結合を形成した planer 構造として存在することが知られている. そのため, 0-0 バンドの蛍光は, planer 構造からの蛍光と考えられる. 一方, パリ南大のグループが測定したピコ秒レーザーを用いた R2PI スペクトルから,  $S_1$  状態の  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  に振動余剰エネルギーを与えることによって, planer 構造から非平面環状水素結合構造である cyclic 構造に異性化することが強く示唆されている. 今回の IR スペクトルの測定から,  $S_1$  状態において,  $7\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の水和構造が変化していることは明らかに出来たが, スペクトルが非常にブロードなため, 詳細な構造の解明は不可能である. 今後は量子化学計算との比較などから,  $S_1$  の高振電状態において, どのような水素結合ネットワークの変化が起こっているかを詳細に調査する必要がある.

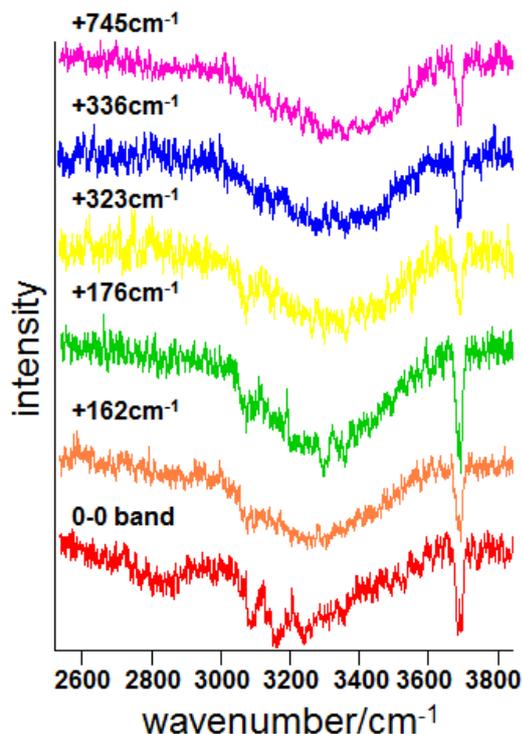


図3  $7\text{-Al}(\text{H}_2\text{O})_3$  の IR スペクトル