

3P011

カテコール・アンモニアクラスターの電子スペクトルと 励起状態水素原子移動反応

東工大・化生研

○尾下徹、鷺尾望、宮崎充彦、藤井正明

Electronic spectra of catechol-(ammonia)_n clusters and their excited state hydrogen transfer

○Akira Oshita, Nozomi Washio, Mitsuhiro Miyazaki, Masaaki Fujii

*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute
of Technology, Japan*

【Abstract】

The $\pi\pi^*$ excited state of aromatic molecules that have XH group(s) (X = N, O, S) undergoes radical cleaving of the XH group(s) via internal conversion to the $\pi\sigma^*$ state, called the excited state hydrogen transfer (ESHT) reaction. ESHT dynamics of catechol, which has two neighboring OH groups on a phenyl ring, has attracted particular attention, because catechol is widely used as a molecular frame of many neurotransmitters. It has been reported that the lifetime of the $\pi\pi^*$ state becomes $\sim 1,000$ times longer by breaking the intramolecular hydrogen bond between the neighboring OH groups by cluster formation. This suggests that the intramolecular hydrogen bond has a significant influence on the ESHT dynamics of catechol. In this work, we investigated the ESHT dynamics of catechol-(ammonia)_n clusters by electronic and vibrational spectroscopy. Relation between the ESHT reaction and the solvation structures including intramolecular hydrogen bond will be discussed.

【序】

フェノールなど XH 基 (X=N, O, S) を有する芳香族分子の $\pi\pi^*$ 励起状態は、 $\pi\sigma^*$ 状態への内部転換により XH 基のラジカル開裂が起こる[1]。この反応は励起状態水素原子移動 (ESHT) 反応と呼ばれ、芳香環をもつ多くの生体分子の光防御機構などを理解する上で重要である。特に、隣り合う二つの OH 基を持つカテコールはアドレナリンなどの神経伝達物質の基本骨格であることから、その反応の解明が期待されている。すでに、カテコールおよびレゾルシノール、ヒドロキノンの 3 つのベンゼンジオール異性体とフェノールの励起寿命が測定されており、カテコールの励起寿命が他の分子より 10 倍以上短いことが明らかになっている[2]。一方、カテコールがクラウンエーテルとクラスター形成すると、二つの OH 基間の分子内水素結合が切断され、 $\pi\pi^*$ 状態の寿命が約 1000 倍長くなることが報告されている[3]。このことから、カテコールの $\pi\pi^*$ 状態の寿命が特異的に短い理由は、置換基の位置よりも分子内水素結合および溶媒和が大きく影響していると考えられる。しかし、溶媒和および分子内水素結合と反応機構の関係は十分に理解されているとは言えない。

そこで本研究は、溶媒分子数を制御して ESHT 反応を研究できるカテコール-アンモニアクラスター (CA-(NH₃)_n) について、電子および振動スペクトルから分子内水素結合と ESHT 反応ダイナミクスの関係について議論することを目的とした。

【方法 (実験・理論)】

超音速ジェット中に生成した $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ にナノ秒紫外レーザー (ν_1) を照射して S_1 状態に励起し、ESHT 反応を開始させる。その後、200 ns の遅延時間を置いてナノ秒紫外レーザー (ν_2) を照射することで ESHT 反応の生成物 ($\cdot\text{H}(\text{NH}_3)_n$) をイオン化し、飛行時間型質量分析器 (TOF) により質量選別して検出する。イオン量をモニターしながら ν_1 を波長掃引すると、 ν_1 の波長が $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ の $\text{S}_1\text{-S}_0$ 遷移に共鳴したとき $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ のイオン量が増大することから、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ の電子スペクトルが測定できる。

【結果・考察】

Fig. 1 に $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ の $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ 検出飛行時間質量スペクトルを示す。 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 2, 3$) が検出されたことから、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ ($n = 2, 3$) において ESHT 反応が起きることが分かる。しかし、その他の $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ ($n > 3$) に対する反応生成物は検出されなかった。このことは、 $n = 2\text{-}5$ に対して ESHT 反応が観測されるフェノール-アンモニアクラスター ($\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$) とは大きく反応性が異なることを示唆する。 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_n$ では、 $n > 5$ において基底状態プロトン移動 (GSPT) 反応が起きるため ESHT が生じなくなるとされている。CA の酸解離定数は PhOH よりも小さいことから、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ は PhOH よりも小さいクラスターサイズで GSPT 反応が起き、反応生成物が検出されない可能性がある。

Fig. 2 に上記 ESHT 反応生成物検出により測定した $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ ($n = 2, 3$) の電子スペクトルを示す。どちらのスペクトルもブロードな成分が見られ、その上にシャープなピークが乗ったバンド構造をとる。 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_2$ の電子スペクトルには $\text{CA}-(\text{NH}_3)_3$ に見られるシャープなバンドと同じ波数にピークが見られることから、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_2$ のブロードな成分には $\text{CA}-(\text{NH}_3)_3$ からのフラグメントの影響があることは明らかであるが、異性体のバンドや密なプログレッションの重なりの可能性も考える必要がある。ここでは、 $n = 2$ のスペクトルにだけ見られる 35283 cm^{-1} から始まる一連のバンドを $\text{CA}-(\text{NH}_3)_2$ の遷移と帰属した。これらのバンド強度は $n = 3$ からの蒸発によるシャープなバンド (およびブロードな成分) の強度と比べてかなり弱く、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_2$ の ESHT 反応の量子収率は $\text{CA}-(\text{NH}_3)_3$ と比べてかなり低いと考えられる。 35283 cm^{-1} をオリジンバンドすると、オリジンバンドよりも続く振電バンドの方が強く、 $\pi\pi^*$ 励起に伴いクラスター構造に変化があることがわかる。この挙動は、 $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_2$ と類似している[4]。一方、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_3$ のスペクトルは強いオリジンバンド (35111 cm^{-1}) に弱いプログレッションが伴う構造をしており、一転して構造変化が少ないことがわかる。これは長いプログレッションを持ち、 $n = 2$ と同様に大きな構造変化を示す $\text{PhOH}-(\text{NH}_3)_3$ と大きく異なる[4]。発表では、基底状態での赤外スペクトルと合わせて、 $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ の構造と反応性について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] A. L. Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2003).
- [2] R. A. Livingstone *et al.*, *J. Chem. Phys.* **137**, 184304 (2012).
- [3] F. Morishima *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **119**, 2557 (2015).
- [4] S. Ishiuchi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **117**, 7077 (2002).

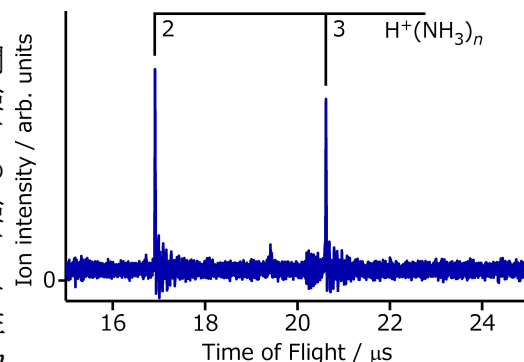


Fig.1 A TOF mass spectrum of $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$. ($\nu_1 = 35287\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 315\text{ nm}$)

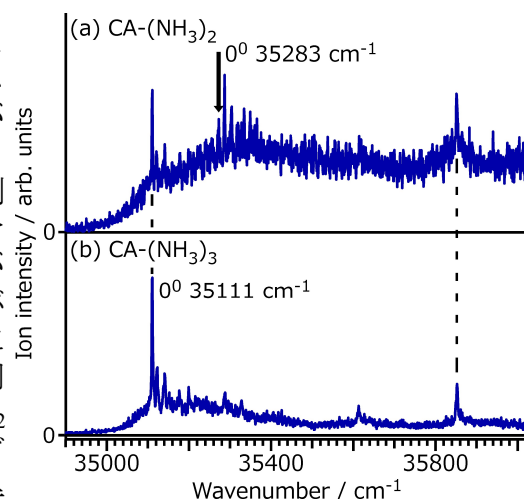


Fig.2 Electronic spectra of $\text{CA}-(\text{NH}_3)_n$ ($n = 2, 3$).