

## 水和(2-ピリドン/2-ヒドロキシピリジン)2量体負イオンの光電子分光

東北大院理

○前山俊彦, 藤井朱鳥

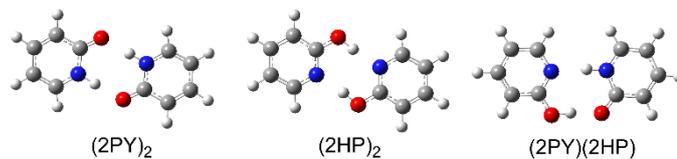
Photoelectron Spectroscopy of Microhydrated  
[2-Pyridone/2-Hydroxypyridine] Dimer Anions

○Toshihiko Maeyama, Asuka Fujii

Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Dimers composed of 2-pyridone (2PY) and/or its tautomer, 2-hydroxypyridine (2HP), have been investigated by various spectroscopic methods, regarded as a prototypical molecular system for nucleobase pairs. In the present study, photoelectron spectra of the microhydrated dimer anions,  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$ ,  $n = 0-3$ , were measured and analyzed with the aid of theoretical calculations. Without hydration, proton transfer (PT) reaction takes place totally in the dimer anions, producing pairs of a deprotonated anion and a neutral hydride radical. With increasing hydration number  $n$ , however, the dimer anions are inhibited from PT, resulting in radical anion-neutral pairs that emerge in the lower electron binding energy range.

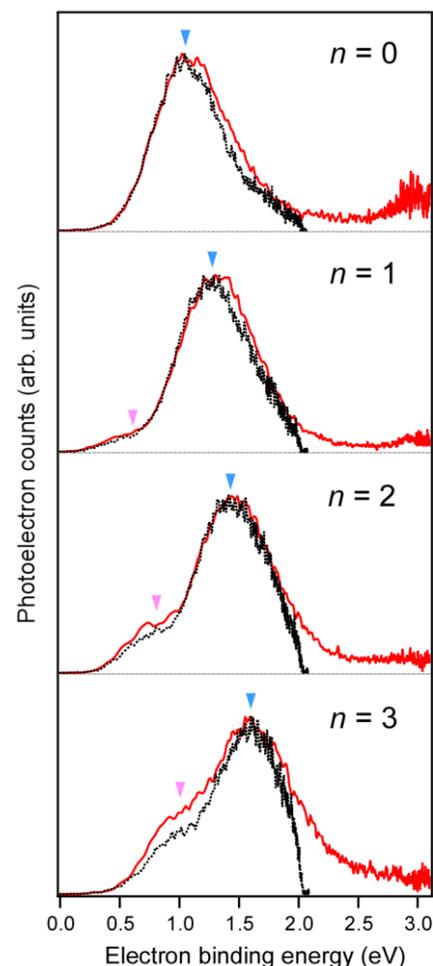
**【序】** 核酸塩基対への余剰電子付加の影響は、放射線や還元性酵素によって引き起こされる DNA の電子移動反応およびその副次過程との関連において非常に興味深い。Bowen らのグループは、気相中に単離した負イオン状態の核酸塩基対においてプロトン移動(PT)反応が生じる事例を報告している[1]。しかし、水和環境に置かれた生体内の核酸塩基対において、この反応が効果的に起こるのか否かは明らかではない。一方、2-ピリドン(2PY)とその互変異性体である 2-ヒドロキシピリジン(2HP)は、気相中で共存することが知られており、それらの中性 2 量体(ホモおよびヘテロ ; **Fig. 1**)は核酸塩基対の最も単純なモデル分子系と見做され、多くの分光・構造解析研究が行われてきた[2,3]。そこで本研究では、(2PY/2HP)<sub>2</sub> 量体負イオンに着目し、核酸塩基対のように PT 反応が起こるのか、また、水和によって反応が促進あるいは抑制されるか、という観点から、水分子付加数の異なる 2 量体負イオン  $((2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n, n = 0-3)$  の光電子分光測定を行った。



**Fig. 1.** Isomers of (2PY/2HP) neutral dimer

**【方法】** 試料と希ガス(Ne)の混合ガスの超音速ジェット中に低速電子を入射し、クラスター負イオンを生成させた。測定対象とする負イオンを飛行時間質量分析器とマスクゲートで選別し、それに続いて減速させた後に、磁気ボトル型光電子分光器の光電子脱離領域に導入した。そこに Nd:YAG レーザーの第 2 または第 3 高調波を照射して、負イオンから放出された電子の飛行時間から光電子スペクトルを得た。実測スペクトルを特徴づけるクラスターの異性体を同定するために、量子化学計算を行った。密度汎関数法(CAM-B3LYP/6-311++G(d,p))を用いた構造最適化によって求めた個々の異性体に対して、振動数と垂直電子脱離エネルギー(VDE)を算出した。更に各異性体の熱統計的優位性を振動回転分配関数から見積もった。

**【結果・考察】** 量子化学計算によると 2PY と 2HP 分子の断熱電子親和力は、それぞれ  $-15$  meV,  $-482$  meV と算出され、安定な単体の負イオン状態は生成し得ないことが予想された。実測の質量スペクトル中にもそれらに相当する質量を持つイオンは検出されなかったが、2 量体負イオンは弱いピークとして出現し、更に水和されたものは  $n = 1$  を極大にした系列となって現れた。これはクラスター形成による余剰電子占有軌道エネルギーの低下に起因すると考えられる。測定された非水和および水和 2 量体負イオンの光電子スペクトルを **Fig. 2** に示す。非水和負イオン ( $n = 0$ ) では幅広いバンドがただ 1 つ現れるのみである。水分子付加数  $n$  が増すにつれて、このバンドは高エネルギー側にシフトしていくが、それと共に、より低エネルギー側に新たなバンドが現れて、次第に相対的強度を増大させていく様子が観測された。これは形成された複数種の異性体が大きく 2 つの種別に分類され、それらの寄与が水和の段階によって交代していくことを示している。**Table 1.** に示す量子化学計算の結果によれば、非水和 2 量体負イオンには 2 種の異性体が存在し得る。これらそれぞれは、ホモ、ヘテロの中性 2 量体において、1 つのプロトンを他方の分子に移動させた構造を取っており、脱プロトン化アニオンと中性水素化ラジカルの対(DPA-NR)を成している。これらの VDE の計算値は共によく実験値を再現しているため、両者の区別はできない。水和クラスターにおいては、より低い VDE 値を持つ 2PY のラジカルアニオンと中性分子の対(RA-N)が得られ、水和数  $n$  の増加と共にこの異性体の相対エネルギー値  $\Delta E$  は低下していく。これは実験結果をよく再現している傾向であり、即ち、水和の進行に伴って PT がより強く抑制されていくことを明瞭に示している。講演では、クラスターの構造、PT 反応抑制の機構、異性体の占有数分布の見積もり等について、詳細に議論する予定である。



**Fig. 2.** Photoelectron spectra of  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$  with excitation @ 532 nm (black) and 355 nm (red).

**Table 1.** Calculated energy values for the lowest-energy isomers in the three classes of  $(2PY/2HP)_2^-(H_2O)_n$ .

		$(2PY)_2^-$ [RA-N]		$(2PY)_2^-$ [DPA-NR]		$(2PY \cdot 2HP)_2^-$ [DPA-NR]	
$n = 0$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 0$	N/A	$N_i = 1$	0	$N_i = 1$	+ 18
	VDE <sub>L</sub> (eV)				1.22		1.28
$n = 1$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 1$	+ 45	$N_i = 2$	0	$N_i = 1$	+ 19
	VDE <sub>L</sub> (eV)		0.82		1.43		1.51
$n = 2$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 5$	+ 8	$N_i = 6$	0	$N_i = 3$	+ 1
	VDE <sub>L</sub> (eV)		1.10		1.60		1.69
$n = 3$	$\Delta E_L$ (meV)	$N_i = 10$	0	$N_i = 14$	+ 100	$N_i = 13$	+ 63
	VDE <sub>L</sub> (eV)		1.26		1.85		1.87

$N_i$ : Number of distinct isomer species classified into the same type of  $(2PY/2HP)$  dimer anions.

### 【参考文献】

- [1] Y. J. Ko *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3535 (2010).
- [2] Y. Matsuda *et al.* *J. Chem. Phys.* **110**, 8397 (1999).
- [3] A. Muller *et al.* *J. Chem. Phys.* **115**, 5192 (2001).