

(シカゴ大化¹・東北大多元研²・京大院工³・分子研⁴) ○小堀康博¹, 矢後友暁², 秋山公男², 手老省三², 佐藤啓文³, 平田文男⁴, James R. Norris Jr.¹

【序】 蛋白質中を含めた様々な凝縮系反応場において、長距離電子移動過程に多くの関心が持たれている。電子移動反応の速度は、1) 溶媒再配向エネルギー(λ_s)などで決まる反応座標上のポテンシャル障壁と2) ドナー、アクセプター間の電子的相互作用(V)に支配される。 V は溶質間距離(r)に対して指数関数的に減衰する $V(r) = V_0 \exp\{-\beta(r-d)/2\}$ で扱われる。液体中の λ_s に関する研究は数多くなされてきたが、 V に対してドナー、アクセプター間に無数に存在する溶媒分子がどのような影響を及ぼすのか、またそのメカニズムはどのようになっているのか詳細は分かっていない。我々は、パルス電子スピン共鳴(EPR)法を用いて溶液中の光誘起分子間電荷分離過程を観測した。12 Å程度(あるいはそれ以上)離れた溶媒和ラジカルイオン対に由来する電子スピン分極から、このイオン対の電荷再結合に対する $V(r)$ の減衰因子(β)を様々な系で定量することができた。得られた β について、DNA二重らせん内の長距離電子移動と比較し溶媒分子を介した電子移動のメカニズムを議論する。

【実験】 測定はXバンドパルスEPR装置(Bruker ESP 380E)を用いて行った。マイクロ波パルスはレーザーパルスと同期させ、2パルススピンエコー法でエコー信号を観測した。この信号をフーリエ変換することによって時間分解EPRスペクトルを得た。レーザーに対するマイクロ波パルス入射の遅延時間を変化させEPRスペクトルの時間変化を得た。

【結果と考察】 A) β の決定 図1aにベンズニトリル中273Kにおいて亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)-デュロキノン(DQ)系の532nmレーザー励起で観測された時間分解EPR信号を示す。図1a中の矢印で示したキノンアニオンラジカル超微細構造における中心付近の二つのピークについて、信号強度の和と差に対する時間変化を図1bに示した。拡張ブロッホ方程式に基づく磁化の解析から、図1bのシミュレーション(実線)によりラジカル対で生成した電子スピン分極(P_{RPM})を決定した。同様の測定および解析を幾つかのZnTPP-キノン誘導体

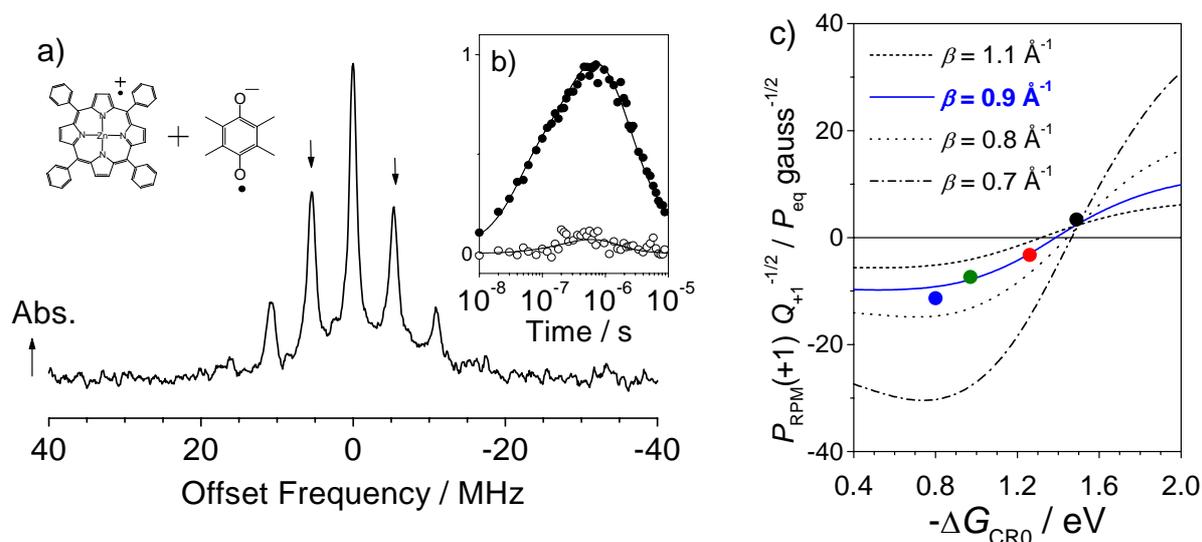


図1. a) 亜鉛ポルフィリン(0.5 mM)-デュロキノン(10 mM)系の532 nm励起で観測されたパルスEPRスペクトル(0.5 μs) b) $M_I=+1$ および $M_I=-1$ (図1a矢印)ピークにおける信号強度の和(●)と差(○)の時間変化 c) 亜鉛ポルフィリン-ベンズニトリル系誘導体のラジカル対機構電子スピン分極(P_{RPM})に対する電荷再結合自由エネルギー($-\Delta G_{CR0}$)依存性

(2,6-dichloro-*p*-benzoquinone、2-chloro-*p*-benzoquinone、2,5-dimethyl-*p*-benzoquinone)で行い、 P_{RPM} に対するキノン依存性を得た。これらZnTPP-キノン系の P_{RPM} ($M_1 = +1$)をドナー、アクセプター系の電荷再結合自由エネルギー($-\Delta G_{\text{CR0}}$)に対してプロットした(図 1c)。 P_{RPM} はラジカルの核スピン量子状態(M_1)と一重項-三重項エネルギー差(交換相互作用： $2J$)に依存する。イオン対の $2J(r)$ は電荷再結合に対する $V(r)$ の相互作用に支配されるため、 P_{RPM} に $V(r)$ の影響が現れる。電荷移動相互作用により $2J$ に対する $-\Delta G_{\text{CR0}}$ および r 依存性を表した。 $2J(r)$ 、分子間拡散およびクーロン引力を考慮したラジカル対のスピン系の運動方程式を密度演算子法により表し P_{RPM} を解析した。様々な β 値について得られた P_{RPM} の計算結果を図 1cの曲線で示す。電子スピン分極が β に強く依存しており、 P_{RPM} の測定から β ($\sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$)を決定できることを示している。さらに様々な溶質、有機溶媒系で P_{RPM} の測定と解析を行いそれぞれの系で β を決定した。

B) 溶媒を介した電子的相互作用 様々な分子間電子移動系について得られた β 値を反応系の溶質分子と媒体分子(溶媒)との間の電子移動に対する自由エネルギー差(ΔG_{eff})に対してプロットしたところ(図 2a)、非常に良い相関関係が得られた。この結果は分子間長距離電子移動では溶媒分子を介した超交換機構に支配されていることを示している。DNA二重らせん内の塩基を介した長距離電子移動で報告されている β ($\sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$)と比較すると、今回の系ではDNA系より ΔG_{eff} が約 1eVも大きいにもかかわらず、DNA系とほぼ同じ β 値が得られることが分かった。このことは ΔG_{eff} が同一条件ならば、溶媒を介した電子的相互作用の方がDNA系よりも効率よく遠距離電子移動ができることを示している。この違いは、溶液中で超交換相互作用に参加する媒体分子の数がDNA系で参加する数よりもはるかに多いためと結論できる。溶媒を介した電子移動について簡単な三次元モデルを考えた(図 2b)。最密充填格子上に溶質、溶媒分子が配置されていると仮定し分子の配向を無視すると、図 2bでは超交換機構による溶媒分子を介した等価な最短ルートが 384 通りも存在する。この三次元モデルに基づいて図 2aを解析した。近接溶媒分子間の中心間平均距離 5.7 \AA で溶媒-溶媒間電子的相互作用を 850 cm^{-1} とした時に図 2aの実線のように実験結果がよく再現された。この比較的大きな溶媒分子間相互作用は凝縮系の媒体分子同士の揺らぎ運動による効果と考えられる。

(参考文献) Kobori, Y.; Yago, T.; Akiyama, K.; Tero-Kubota, S.; Sato, H.; Hirata, F.; Norris J. R.

J. Phys. Chem. B **2004**, *108* 10226.

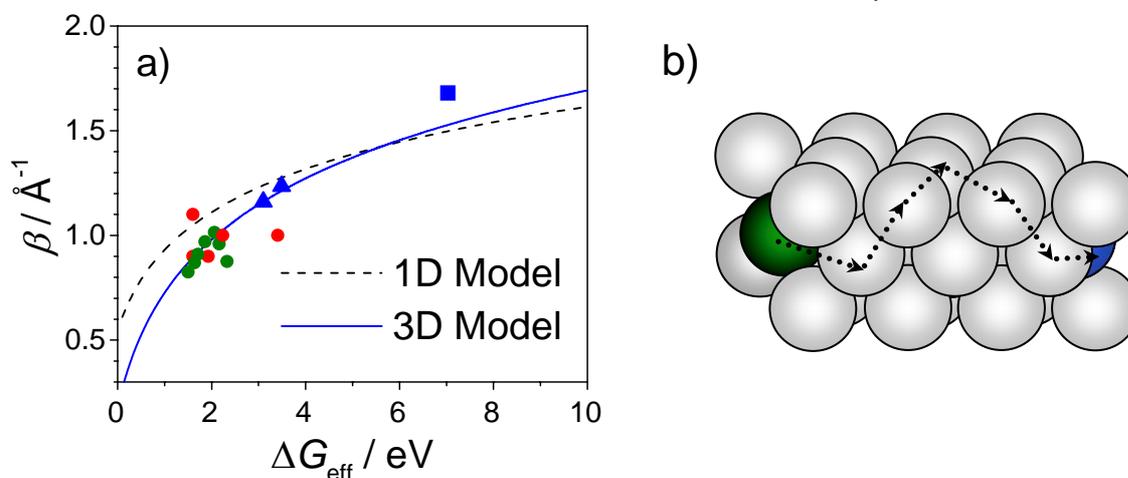


図 2. a) 様々な分子間電子移動系で得られた β に対する ΔG_{eff} 依存性。緑色のプロットは、本研究により溶媒和ラジカルイオン対について得られた。赤は時間分解蛍光法で報告された液体中の電荷分離過程に対する β をプロットした。青のプロットは 77K凍結溶媒中で報告されたデータを表す。b) 溶媒を介した電子的相互作用の三次元モデル