

4D12 協同的に進行する励起状態 2 重プロトン移動反応速度の非線形重水素置換効果

(九大院理) 迫田憲治, 原暁彦, 関谷博

【序】水素結合クラスターにおけるプロトン移動反応は最も基本的な化学反応の 1 つであり, 実験・理論の両面から研究が進められている. 特に 7-アザインドールダイマー(7AI₂)の励起状態 2 重プロトン移動反応(ESDPT)は, 核酸塩基対における光損傷のモデル系として非常に興味を持たれている. 7AI₂のESDPTメカニズムに関しては, 2 個のプロトンが同時に移動する協奏的機構と, プロトンが 1 個移動した中間状態から 2 個目のプロトンが移動する段階的機構が提案されている. 孤立気相状態においては, Douhalらがフェムト秒時間分解分光を行い, イオン信号の減衰曲線が 2 重指数関数でフィットされることから, 7AI₂のESDPTは段階的機構で進行すると主張している(1). しかしながら, 発表者らは重水素置換された 7AI₂のUV-UVホールバーニングスペクトルを測定することによって, Douhalらの実験では, 異なる寿命を持つ複数の振電バンドを同時に励起しているために, イオン信号が 2 重指数関数的に減衰することを明らかにした(2).

過去の研究において, 7AI₂のESDPTには重水素置換効果が観測されていることから, 7AI₂のESDPTはトンネリング機構で進行していると考えられる. しかしながら, 溶液中の実験では重水素置換効果の大きさが溶媒効果等によって影響を受けるため, 各研究グループによって異なる値が報告されている. 孤立気相中において振電状態が選別されたESDPTの重水素置換効果を調査することは, ESDPTの反応ダイナミクスの詳細を明らかにする上で非常に重要である. そこで, 本研究ではNH基のH原子が重水素置換された 7AI₂の分散蛍光スペクトルを測定し, Normal蛍光とTautomer蛍光の蛍光強度比を解析することによってESDPT速度定数を見積もった. 得られた結果をもとに, 7AI₂のESDPTダイナミクスについて検討した.

【実験】超音速ジェット冷却された 7AI₂(7AI₂-hh)及びNH基のH原子が重水素置換された 7AI₂(1 個のH原子が重水素置換されたダイマーを 7AI₂-hd, 2 個のH原子が重水素置換されたダイマーを 7AI₂-ddとする.)のレーザー誘起蛍光(LIF)励起スペクトル及び分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行った. ハロゲンランプを用いて分光器の感度補正を行うことにより, 相対光子数で表示されたDFスペクトルを得た.

【結果・考察】図 1 に 7AI₂-hh, 7AI₂-hd 及び 7AI₂-dd のLIFスペクトルを示す. 7AI₂-hd では N-H基及びN-D基を有するそれぞれのモノマー部分に励起が局在化するために, 7AI₂-h*dと 7AI₂-hd*の 2 つの遷移系列が観測される(2). 図 2 にLIFスペクトルに観測されたそれぞれのダイマーの 0-0 バンドを励起したときのDFスペクトルを示す. 7AI₂-hh のDFスペクトルには, Tautomer蛍光のみが観測されたのに対して, 7AI₂-hd 及び 7AI₂-ddのDFスペクトルには, Tautomer蛍光と共にNormal蛍光が明瞭に観測されている. もし 7AI₂のESDPTが段階的機構で進行するならば, 7AI₂-hd* のDFスペクトルには, Normal蛍光とTautomer蛍光の両方が観測されることが予想されるのに対して, 7AI₂-h*d のDFスペクトルにはTautomer蛍光と共に, 24000cm⁻¹付近に反応中間体からの蛍光が観測されることが予想される. しかしながら, 図 2 から明らかなように, 7AI₂-h*d 及び 7AI₂-hd*のDFスペクトルはNormal蛍光とTautomer蛍光から構成されており, 良く類似している. この結果は, 孤立気相状態において 7AI₂のESDPTは協奏的機構で進行することを強く示唆している. 図 2 のDFスペクトルの蛍光強度は相対光子数で表示されている. よってTautomer蛍光とNormal蛍光の蛍光強度比は, それぞれの蛍光量子収率の比と等しくなることを利用してESDPT速度定数(k_{PT})を見積もった(表 1). 2 個のプロトン移動過程が互いに影響を及ぼし合わない場合は, 1 個目のD原子が導入されるときに k_{PT} の減少と, さ

さらにD原子が導入されたときの k_{PT} の減少は同程度になることが予想される。しかしながら、 $7Al_2$ に1個のD原子が導入されると k_{PT} が約1/50に減少するのに対して、さらにD原子が導入されても k_{PT} は約1/10にしか減少しない。このようなD原子の置換数に対する k_{PT} の非線形的な減少は、 $7Al_2$ のESDPTが協同的に進行することを示唆している。図3に $7Al_2-dd$ の0-0遷移及び分子間振動を励起したときのDFスペクトルを示す。分子間伸縮振動を励起することによって、 k_{PT} は約1桁増大するのに対して、分子間変格振動を励起すると k_{PT} は約20%減少する。以上の結果から、分子間変格振動はESDPTを阻害する振動モードではあるが、その影響は比較的小さいことが明らかとなった。

【参考論文】

- (1) A. Douhal *et al.*, *Nature*, **378**, 260 (1995).
- (2) K. Sakota *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 32 (2004)

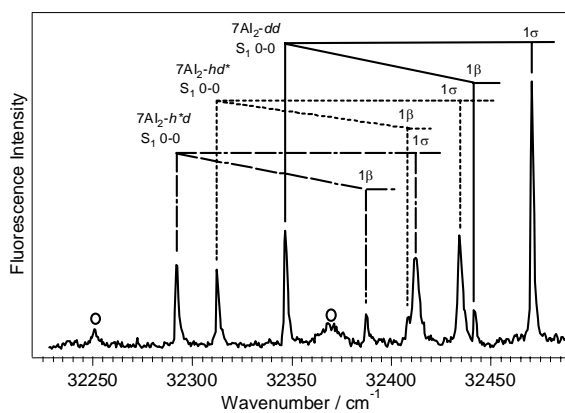


図1 $7Al_2-hh, h*d, hd*, dd$ のLIFスペクトルは $7Al_2-hh$

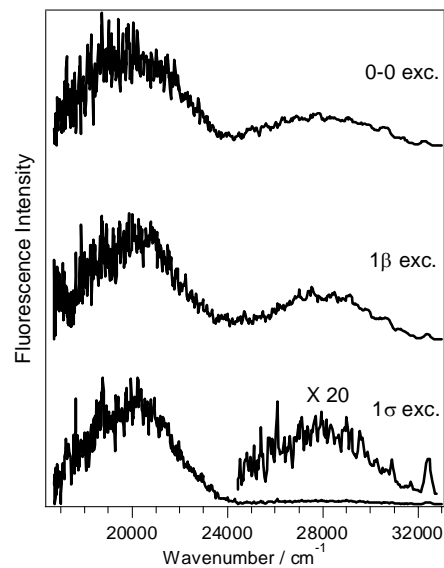


図3 $7Al_2-dd$ の0-0遷移及び分子間振動を励起した際のDFスペクトル

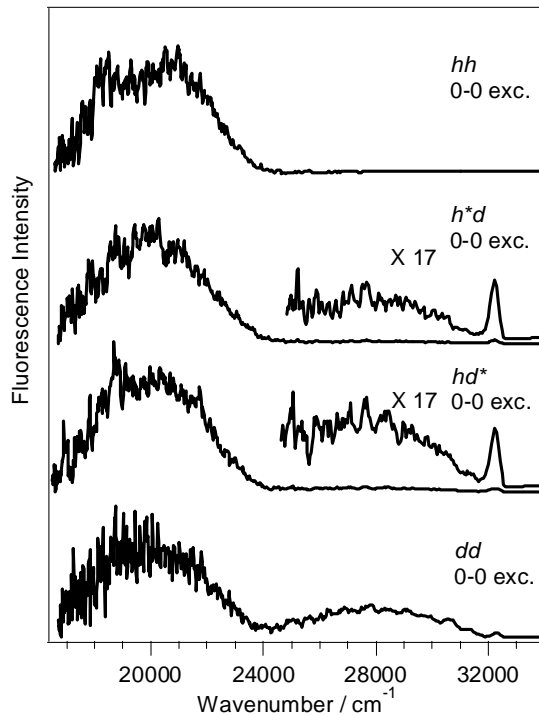


図2 0-0遷移を励起した際のDFスペクトル

表1 0-0遷移を励起したときのESDPT速度定数

Species	k_{PT} / s^{-1}
$7Al_2-hh$	5.0×10^{11} ^{a)}
$7Al_2-h*d$	1.1×10^{10} ^{b)}
$7Al_2-hd^*$	7.1×10^9
$7Al_2-dd$	7.1×10^8

$\left. \begin{matrix} \sim \frac{1}{50} \\ \sim \frac{1}{10} \end{matrix} \right\}$

- a): LIFスペクトルのバンド幅から見積もった値
- b): $h*d$ と hd^* の平均を hd の k_{PT} と近似した