

4P048 ジェット冷却された7-アザインドール・水クラスターの分光学的研究 —励起状態多重プロトン移動反応は生じているか—

(九大院理) ○原暁彦・迫田憲治・関谷博

【序論】

最近、生体関連分子と水分子からなる水素結合クラスターにおけるクラスター内プロトン移動が注目されている。本研究においては、7-アザインドール (7AI, 図 1) に水分子が水素結合したクラスター ($7AI \cdot (H_2O)_n$) 内のプロトン移動に注目する。7AI モノマーにおいて、NH 基の H 原子から N 原子へのプロトン移動は、プロトン移動距離が長く、ポテンシャル障壁が高いために生じ

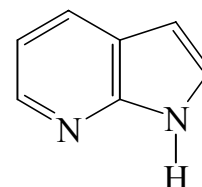


図 1. 7AI の構造式

ないが、水分子が NH 基と N 原子の間に結合することによって、ポテンシャル障壁が低下することによって、クラスター内プロトン移動が生じる可能性がある。 $7AI \cdot (H_2O)_n$ の励起状態プロトン移動 (ESPT) については、複数のグループによる報告がある。Chou らはジエチルエーテルと水の混合溶液中における 7AI の蛍光スペクトルを測定し、540nm 付近に観測された蛍光を $7AI \cdot (H_2O)_n$ の ESPT により生じた互変異性体からの発光に帰属した。Nakajima らは、孤立気相中における $7AI \cdot (H_2O)_n$ の高分解能レーザー誘起蛍光スペクトルの測定および *ab initio* 計算を行い、得られた $n=1-3$ 錯体のクラスター構造が ESPT に不利なことから、ESPT が生じないと推測している。しかしながら、Folmer らは、孤立状態の $7AI \cdot (H_2O)_n$ フェムト秒時間分解分光を行い、 $n=2,3$ 錯体において ESPT が生じると報告している。このように、 $7AI \cdot (H_2O)_n$ の孤立気相中における ESPT について矛盾した結果が報告されている。そこで、本研究では孤立状態における $7AI \cdot (H_2O)_n$ のレーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルおよび分散蛍光 (DF) スペクトルを測定することにより、 $7AI \cdot (H_2O)_n$ の ESPT について調査した。

【実験】

ジェット冷却された $7AI \cdot (H_2O)_n$ を生成し、 $S_1 \leftarrow S_0(\pi\pi^*)$ 領域の LIF スペクトルおよび DF スペクトルの測定を行った。 $7AI \cdot (H_2O)_n$ は、水蒸気をリザーバーから導入し、ノズルハウジング中でコイルヒータによって蒸発した 7AI と混合させることによって生成させた。

【結果・考察】

$7AI \cdot (H_2O)_n$ ($n=1-3$) クラスターの LIF スペクトルを図 2 に示す。測定した領域には 33331, 32620, 32542cm^{-1} に強いバンドが観測された。過去に報告されている $7AI \cdot (H_2O)_n$ ($n=1-3$) の REMPI スペクトルを基に LIF スペクトルに観測されたバンドの帰属を行った。その結果、これらのバンドは、それぞれ $n=1-3$ クラスターのオリジンバンドに帰属される。同様に、分子間振動モードの帰属を行った。

7AI ダイマーでは ESPT により生じる互変異性体からの蛍光は可視領域に観測される。また、ジエチルエーテル中での実験では、 $7AI \cdot (H_2O)_n$ の互変異性体からの発光は 540nm 付近に観測され

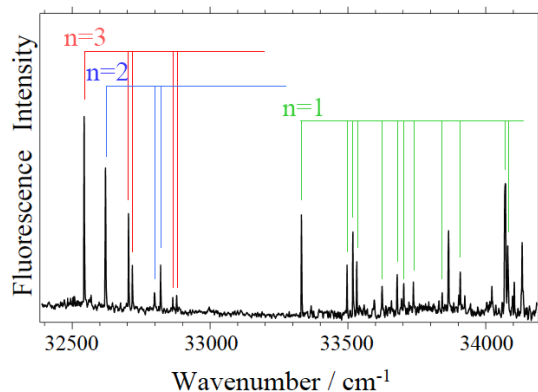


図 2. n=1-3 クラスターの LIF スペクトル

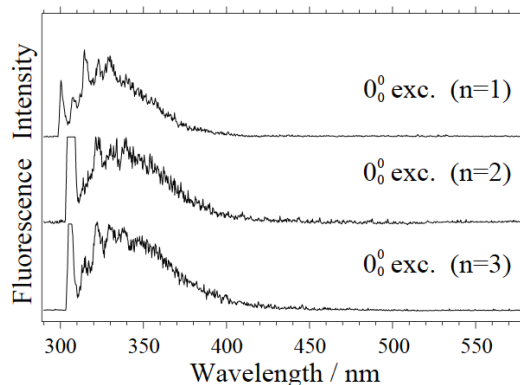


図 3. n=1-3 クラスターの DF スペクトル

る。しかしながら、 $n=1-3$ クラスターのオリジンバンドを励起した場合の DF スペクトルには 330nm 付近に発光極大が観測されており、可視領域には蛍光は観測されていない(図 3)。また、LIF スペクトルに観測された $n=1-3$ クラスターの分子間振動モードを励起して得られた DF スペクトルにおいても可視領域に蛍光は観測されなかった。DF スペクトルの結果は、 $n=1-3$ クラスター-クラスターの光励起によって、7AI のピリジン環の N 原子が NH 構造をとるような互変異性化が生じないことを示している。

一方、 $n=3$ クラスターの 162cm^{-1} の分子間振動モードを励起した場合の DF スペクトルは、オリジンバンドを励起した場合の DF スペクトルと比べて約 2000cm^{-1} のレッドシフトが観測された(図 5)。このような、DF スペクトルのレッドシフトは、 $n=1,2$ クラスターの分子間振動モードを励起しても観測されなかった。 $n=3$ クラスターの分子間振動を励起した場合に観測されたレッドシフトの大きさは、7AI ダイマーが ESPT によって互変異性化した場合と比べるとかなり小さいので、7AI の NH 基と N 原子間に 3 個の水分子が結合したプロトンワイヤー中の 4 個のプロトンが全て移動した互変異性体の生成に起因するものでないことを示唆している。プロトンが水分子間または 7AI と水分子の間で共有する様な中間的な構造を仮定すると、 2000cm^{-1} のレッドシフトが合理的に説明できるので、 S_1 状態における $n=3$ クラスターの構造について更に調査している。

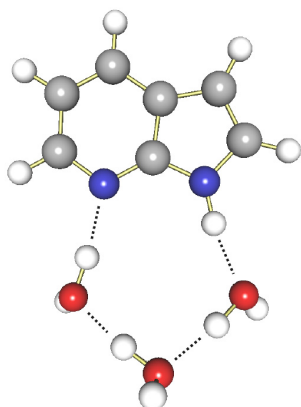


図 4. $n=3$ クラスターの S_0 状態の構造 (B3LYP/6-31+G**)

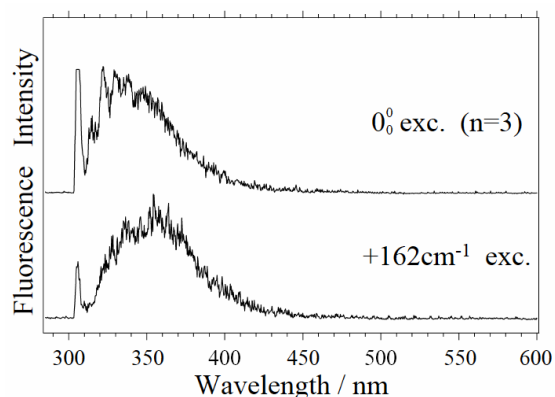


図 5. $n=3$ クラスターの DF スペクトル