

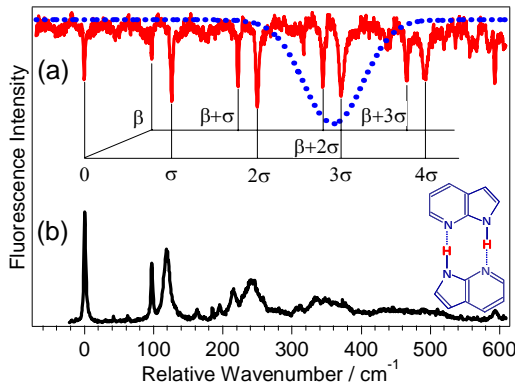
- 孤立気相分光による反応機構の解明と協同現象の発見 -

(九大院理・分子研) 迫田憲治, 岡部智絵, 西信之, 関谷博

【序論】水素結合ネットワーク中で進行するプロトン移動は、最も基本的な化学反応の1つであり、古くから広範に研究されている。特に、1個のプロトンが移動する系については、水素結合構造とプロトン移動ダイナミクスが詳細に研究されている。例えば、プロトン移動反応座標に沿ってエネルギー障壁が存在する場合に観測される顕著なトンネル効果や、プロトンの運動が分子の骨格を形成する重い原子の運動と結合した多次元的な量子現象であることが明らかにされている。近年、生体内や極性溶媒中の水素結合構造とプロトン移動が注目を集めている。これらの系においては、2個以上のプロトンが移動する多重プロトン移動が生じる。多重プロトン移動において、それぞれのプロトンの運動に相関がある場合は、単一プロトン移動とはかなり異なった興味深いダイナミクスが観測されることが期待される。しかしながら、多重プロトン移動の中でも最も簡単な2重プロトン移動でさえ、様々な実験および理論的な研究が行われているにも拘らず、そのダイナミクスは明瞭に解明されていない。本講演では、光励起によって励起状態2重プロトン移動(ESDPT)が生じる代表的な系である7-アザインドール2量体($7AI_2$)のESDPTダイナミクスに関して報告する。 $7AI_2$ は互いに反平行な2本の分子間水素結合で結ばれているため、 $7AI_2$ のESDPTは、水素結合ネットワークにおける多重プロトン移動の最も簡単なモデル系と見なすことが出来る。また、 $7AI_2$ は核酸塩基対と構造が類似している。核酸塩基対に紫外光が照射されると、励起状態多重プロトン移動が生じることによって互変異性化が進行し、遺伝情報が破壊されてしまう可能性が古くから指摘されている。 $7AI_2$ のESDPTは、核酸塩基対の互変異性化反応のモデル系としても注目される。 $7AI_2$ のESDPTの反応機構として、2個のプロトンが同時に移動する「協奏的機構」と、1個のプロトンが移動して安定な反応中間体を經由した後、もう1個のプロトンが移動する「段階的機構」が提案されており、10年に亘り激しい論争が行われているが、明瞭な結論は得られていない。また、 $7AI_2$ のESDPTに関する従来の研究では、単一プロトン移動と2重プロトン移動のダイナミクスの違いに関してはあまり注目されていなかった。そこで本研究では、孤立気相中の $7AI_2$ とその重水素置換体に、周波数領域と時間領域の両方の分光法を適用し、分子種と振電状態を選別してESDPTの反応ダイナミクスを詳細に調査することによって、 $7AI_2$ のESDPT反応機構を解明するとともに、2つのプロトンの運動にカップリングが生じていることを実験的に明らかにした。

【実験】超音速ジェット冷却によって $7AI_2$ を生成させた。重水素置換されていない2量体を $7AI_2-hh$ 、2個のNH基のうち、H原子が1個重水素置換された2量体を $7AI_2-hd$ 、2個のNH基のH原子が重水素置換された2量体を $7AI_2-dd$ とする。これらの2量体の蛍光励起(FE)スペクトル、分散蛍光(DF)スペクトル、UV-UVホールバーニング(HB)スペクトル、およびピコ秒時間分解共鳴多光子イオン化(REMPI)分光の測定を行った。

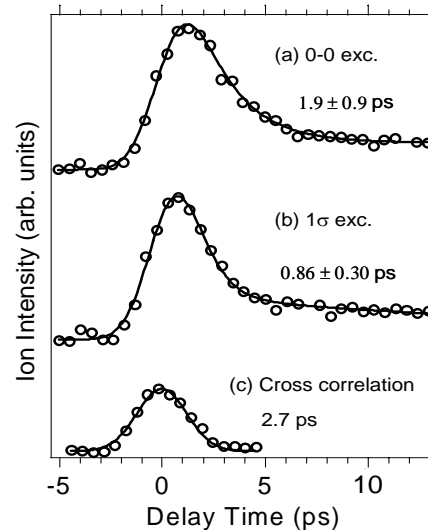
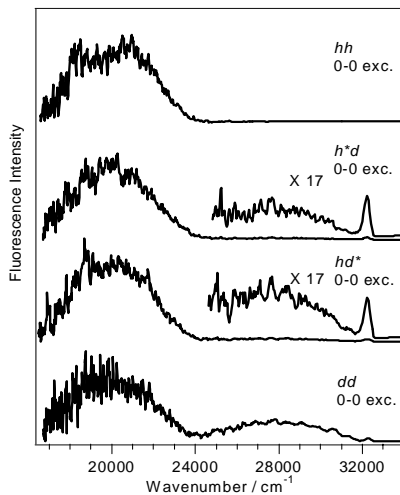
【結果・考察】Zewailらのグループによって行われたフェムト秒時間分解REMPI分光では、 $7AI_2$ の S_1 状態の減衰が2重指数関数によって再現され、2つの単一指数関数成分は、単一プロトン移動に帰属された。この結果から、孤立気相中における $7AI_2$ の反応メカニズムとして、段階的機構が提案されている。しかしながら、フェムト秒時間分解分光の解析では、 $7AI_2$ におけるESDPT速度の振動モード依存性を全く考慮に入れていない。図1(a)に $7AI_2-dd$ のUV-UV HBスペクトルを示すとともに、フェムト秒時間分解分光において用いられたレーザーのバンド形状を予測した。図1から明らかのように、フェムト秒パルスは、寿命の異なる複数の準位を同時に励起していることが分かる。そこで、我々は、



左: 図1 (a) $7Al_2$ -*dd*のUV-UV HBスペクトル. 150fsのパルス幅に対応する線幅を青点線で示す. (b) $7Al_2$ -*hh*のFEスペクトル. 横軸は0-0遷移からの相対波数.

右下: 図2 $7Al_2$ -*hh*の(a)オリジン, (b)分子間伸縮振動をそれぞれ励起したときの減衰曲線. (c)は相互相関関数.

左下: 図3 $7Al_2$ の各同位体の0-0遷移を励起したときのDFスペクトル.



ピコ秒レーザーを用いることによって、単一振電状態を励起したときの時間分解分光を行った(図2)。図2(a)及び(b)の減衰曲線は、2重指数関数によって再現されるが、長寿命成分(250ps以上)は3量体以上のクラスターがイオン化に伴って解離することによって現れている。よって、2量体の減衰曲線は、単一指数関数で再現されることが明らかになった。この結果は、段階的機構の根拠となった実験結果の解釈は誤っており、段階的機構を支持する実験的な根拠が失われたことを意味する。

図1(a)および(b)から明らかなように、 $7Al_2$ -*dd*の振電バンドの線幅は、 $7Al_2$ -*hh*のものとは比べ、著しく狭くなっており、 $7Al_2$ のESDPTがトンネル機構で進行していることを示している。よって、 $7Al_2$ のESDPT反応速度に対する速度論的同位体効果(KIE)を測定することによって、 $7Al_2$ のESDPTダイナミクスに関する知見が得られることが期待される。そこで、孤立気相中における $7Al_2$ のDFスペクトル(図3)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(k_{PT})を見積もった。 $7Al_2$ のESDPTにおいて、2つのプロトン移動過程に全く相関がない場合は、 $7Al_2$ -*hd*では重陽子移動が反応の律速段階になるため、 $7Al_2$ -*hd*のプロトン/重陽子移動速度は、 $7Al_2$ -*dd*の2重重陽子移動速度と類似した値になるはずである。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1/60に減少するのに対して、さらにD原子が導入されると k_{PT} は約1/12に減少することが明らかになった。この実験結果は、2つのプロトン移動過程に全く相関がないと考えると説明できない。今、2個のプロトン(重陽子)移動の中の1個のプロトン移動に注目すると、プロトン移動に追隨して分子内の電子再配置が生じる。その結果、水素結合を形成しているN原子の孤立電子対の電子密度もプロトン移動に伴って変化する。孤立電子対の電子密度の変化は、もう1個のプロトン移動過程に直接影響を与える。即ち、本研究によって見出されたKIE値の非線形的な減少は、プロトン移動に伴う分子内電子再配置によって生じる2つのプロトン移動間のカップリングに起因していると考えられる。また、ESDPTが段階的機構で進行していると仮定すると、 $7Al_2$ -*hd*のNormal蛍光とTautomer蛍光の強度比を説明することが出来ない。この結果は、 $7Al_2$ のESDPTが協奏的機構で進行していることを示している。