

(九大院理)○徳原 志穂美・迫田 憲治・関谷 博

[序論]

生体内や極性溶媒中に形成された水素結合ネットワークにおける多重プロトン移動は、生体反応や溶媒のダイナミクスにおいて重要な役割を果たしていると考えられる。しかしながら、凝縮相における多重プロトン移動は、極めて複雑なダイナミクスを示すことが予想されるため、水素結合ネットワークにおける多重プロトン移動を分子レベルで詳細に明らかにするには、単純化されたモデル系が求められる。本研究では、2-ヒドロキシピリジン(2HP)に注目した。電子基底状態では、エノール体である 2HP と共に、ケト体である 2-

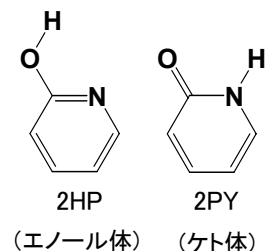


図 1 2HP と 2PY の構造式

ピリドン(2PY)が安定に存在する(図 1)。これらは分子内にプロトン供与基(OH 基および NH 基)とプロトン受容基(窒素原子および CO 基)を有しており、プロトン性溶媒と水素結合クラスターを形成する。電子励起状態においては、2HP よりも 2PY の方がエネルギー的に安定であるが、2HP モノマーではプロトン移動に対する反応障壁が高いため ESPT が生じないことが知られている。一方、水素結合クラスターでは反応障壁が低下するため、ESPT により 2HP から 2PY へ互変異性化が生じることが期待される。そこで本研究では、孤立気相中において、プロトン性溶媒である水およびアンモニア分子が 2HP に結合した 2HP 水素結合クラスターの ESPT について調査した。

[実験]

超音速ジェット冷却した 2HP 水クラスター($2HP \cdot (H_2O)_n$)、2HP アンモニアクラスター($2HP \cdot (NH_3)_n$)、および 2PY の S_1-S_0 領域の蛍光励起(FE)スペクトルと、分散蛍光(DF)スペクトルの測定を行った。2HP と 2PY が混在した試料をノズルハウジング内で加熱し気化させ、これと He キャリアガスおよびリザーバーから導入された水蒸気またはアンモニアガスを混合し、真空槽内に噴出させることにより、超音速ジェット冷却された水およびアンモニアクラスターが生成された。

[結果と考察]

図 2 に $2HP \cdot (H_2O)_n$ 、図 3 に $2HP \cdot (NH_3)_n$ の FE スペクトルを示す。過去に報告された REMPI スペクトルより、図 2, 3 に観測されたバンドを 2HP, $2HP \cdot (H_2O)_{(n=1,2)}$ および $2HP \cdot (NH_3)_1$ の振電バンドと帰属した。図 3 の 34964cm^{-1} に観測されたバンドからさらに低波数領域にバンドが観測されなかったため、このバンドを $2HP \cdot (NH_3)_2$ のオリジンに帰属した。 $2HP \cdot (H_2O)_{(n=1,2)}$ 、および $2HP \cdot (NH_3)_{(n=1,2)}$ の最安定構造は、水またはアンモニア分子が、複素環の窒素原子と OH 基をつなぐように環状に結合した構造であることが過去の研究より示されている。これらの構造を図 4 に示した。

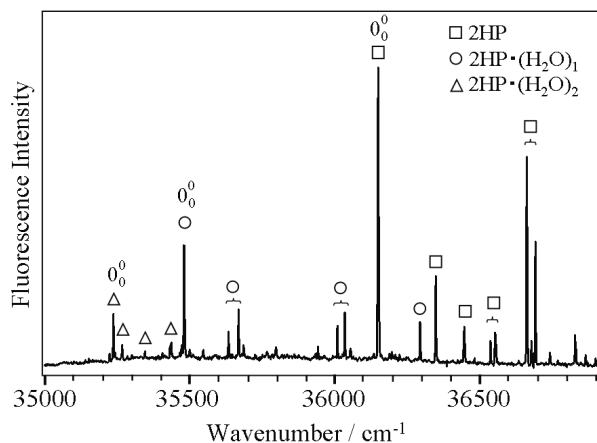


図2 2HP·(H₂O)_nのFEスペクトル

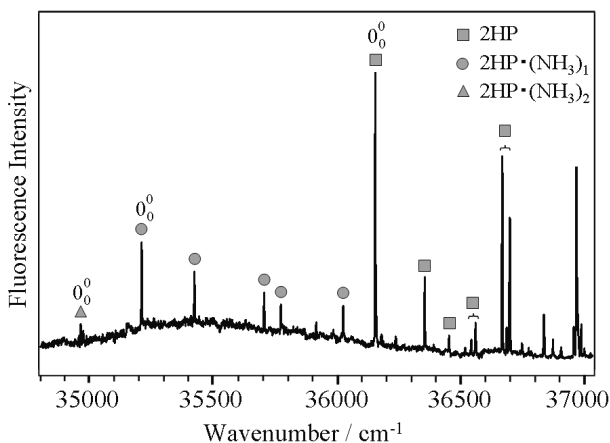


図3 2HP·(NH₃)_nのFEスペクトル

図5(a),(b)に2HP, 2PYモノマーのオリジンバンドを励起したときのDFスペクトルを示す。2HPおよび2PYからの発光は、それぞれ30000–35000cm⁻¹および20000–29000cm⁻¹の領域に観測された。2HPと2PYの発光領域は明らかに異なるため、DFスペクトルを測定することによって、2HP·(H₂O)_n(n=1,2), および2HP·(NH₃)_n(n=1,2)においてESPTが生じるかどうかについて調査した。

図5(c)–(f)に2HP·(H₂O)_n(n=1,2), および2HP·(NH₃)_n(n=1,2)のオリジンバンドを励起したときのDFスペクトルを示す。もしESPTが生じると、2HPから互変異性化した2PYの発光が観測されると予想される。しかしながら、これらのスペクトルには2HPモノマーと同じ波数領域にのみ発光が観測された。また、2HP·(H₂O)_n(n=1,2), および2HP·(NH₃)₁のオリジンよりも高波数側に観測された振電バンドを励起した場合にも2HPモノマーと同じ波数領域にのみ発光が観測された。以上の結果から、2HP·(H₂O)_n(n=1,2), 2HP·(NH₃)_n(n=1,2)において、DFスペクトルを測定したエネルギー領域ではESPTが生じないことが明らかとなった。

最近、Liらは、MRCI法による量子化学計算から、2HP·(H₂O)_n(n=1,2)の互変異性化に対する反応障壁を2000cm⁻¹前後と見積もった。本実験においては、2HP·(H₂O)₁と2HP·(H₂O)₂のオリジンからそれぞれ812cm⁻¹, 199cm⁻¹の振動余剰エネルギーをもつ領域までしか分散蛍光スペクトルを測定していない。特に、2HP·(H₂O)₂に与えた振動余剰エネルギーは、計算から示された反応障壁よりもかなり小さい。今後さらに高いエネルギー領域におけるESPTについて検討する必要がある。

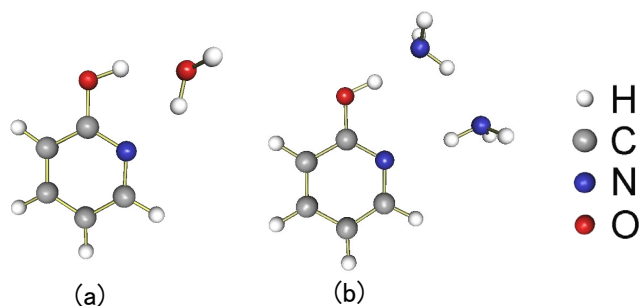


図4 (a) 2HP·(H₂O)₁, (b) 2HP·(NH₃)₂の電子基底状態における構造 (B3LYP/6-311++G**)

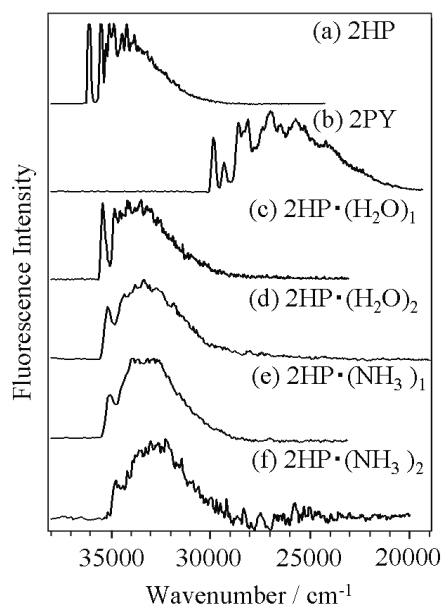


図5 オリジンバンドを励起したときのDFスペクトル