

1A03

2-アミノピリジン-酢酸水素結合体の基底状態逆プロトン移動反応 ～その2～

(東大院・理) ○佐藤 伸, 藪本 宗士, 濱口 宏夫

【序】 プロトン移動ダイナミクスに関する研究は、超短パルスレーザーを反応のトリガーとして用いて時間分解分光を行うことが可能となった近年、実に数多くの研究がなされてきている。しかし、反応の開始が分子のレーザー励起によるため、研究対象となるプロトン移動反応は電子励起状態、イオン状態などの励起状態における反応に限定されていた。一方、自然界におけるプロトン移動反応は、酸・塩基反応から、生体内のプロトン輸送反応にいたるまで、実にさまざまな反応においてとても重要な役割を演じており、そしてそれらの大部分は電子基底状態で起こっている。本研究では電子基底状態におけるプロトン移動ダイナミクスを研究する目的で、溶液中の2-アミノピリジン-酢酸水素結合体を用い、励起状態から緩和した錯体のプロトン移動反応過程を赤外スペクトルの時間変化 (NH 変角振動の褪色の回復) という形で観測し、昨年の本討論会において発表した[1]。本年は、時間分解赤外スペクトルの観測領域を拡大し、さらに Gaussian03 を用いた構造最適化と振動数計算を行ったので、それらの結果を発表する。

当研究室石川らのピコ秒時間分解蛍光スペクトル観測によって、2-アミノピリジン-酢酸水素結合体は電子励起状態において段階的二重プロトン移動を起こすことが知られている[2]。第1のプロトン移動はピコ秒以下の非常に短い時間スケールで起こり、第2のプロトン移動は 5 ps 程度の時定数を持つ反応である(図1)。本研究では励起状態で二重プロトン移動した水素結合体が、電子基底状態に失活後に生じる逆プロトン移動過程を、ナノ秒赤外時間分解分光法を用いて観測した。

【実験】 ナノ秒赤外時間分解分光装置[3]は、励起光源としてNd:YAGレーザー励起色素レーザーを用い、水素結合体の紫外可視吸収極大に励起波長を合わせた(図2)。試料は2-アミノピリジン-酢酸のデカン溶液(濃度はいずれも $7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-1}$)を膜厚約 200 μm の液膜ジェットとして使用した。本装置の時間分解能は約 50 ns である。

【結果と考察】 図3に2-アミノピリジン-酢酸水素結合体および、2-アミノピリジン単量体のデカン溶液の基底状態における赤外吸収スペクトルおよび、Gaussian03

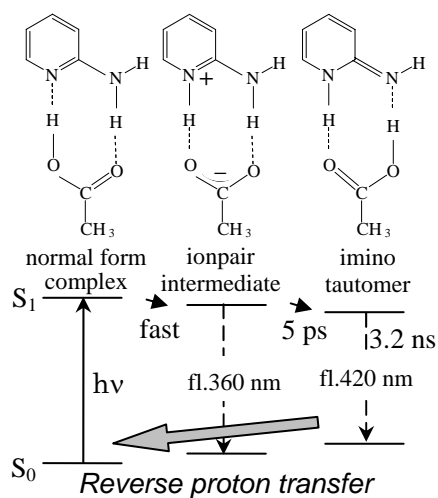


図1 2-アミノピリジン-酢酸水素結合体の二重プロトン移動ダイナミクス

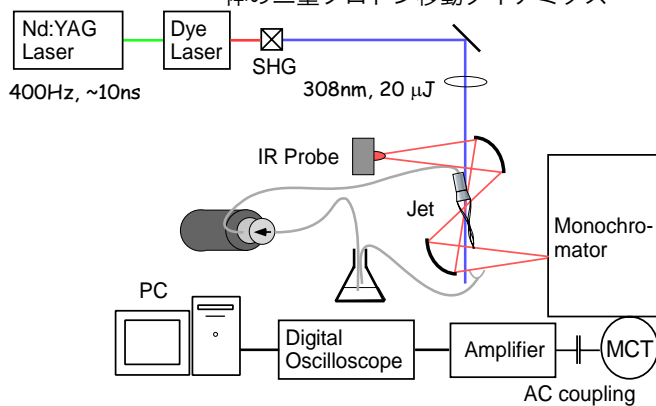


図2 ナノ秒赤外時間分解分光装置

を用いた振動数計算 (B3LYP法、AUG-cc-pVDZ基底) の結果を示す。計算結果との比較から、水素結合体の $1610, 1634 \text{ cm}^{-1}$ 、単量体の 1608 cm^{-1} のバンドはいずれもNH変角振動であることが確認された。これらのNH変角振動バンドの光励起による退色の回復の様子を図4に示す。単量体のバンドは、三重項(T_1)状態の寿命を反映すると思われる約 $2 \mu\text{s}$ の時定数をもつ時間変化を示すのに対して、水素結合体では 130 ns というかなり速い回復が観測された。しかし、これはimino tautomerの蛍光寿命 (3.2 ns) に比べると、はるかにゆっくりとした時間変化である。我々はこれが基底状態に失活したimino tautomerが最安定なnormal formに構造変化するのに要した時間、すなわち水素結合体の電子基底状態における逆プロトン移動反応過程に相当すると考えている。

このNH変角振動と同様の現象がNH伸縮振動領域でも観測されることを期待し、 $3000\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ の振動数範囲で、時間分解赤外スペクトルの測定を行った。 $3505, 3203 \text{ cm}^{-1}$ のバンドはNH伸縮振動に帰属でき、高波数側(3505 cm^{-1})の振動は水素結合に関与しないNH伸縮、低波数側(3203 cm^{-1})は水素結合したNH伸縮振動である。しかし、現在までのところNH変角に見られた退色の回復は観測されていない。変角振動に比べ、伸縮振動のバンド幅が広く、ピーク強度が小さいため、特定の振動数における赤外吸光度変化がより検出困難になっているのではないかと考えている。伸縮振動領域は水素結合に関する情報を非常に多く含むため、この領域での信号観測を目指して装置の更なる高性能化をはかっている。

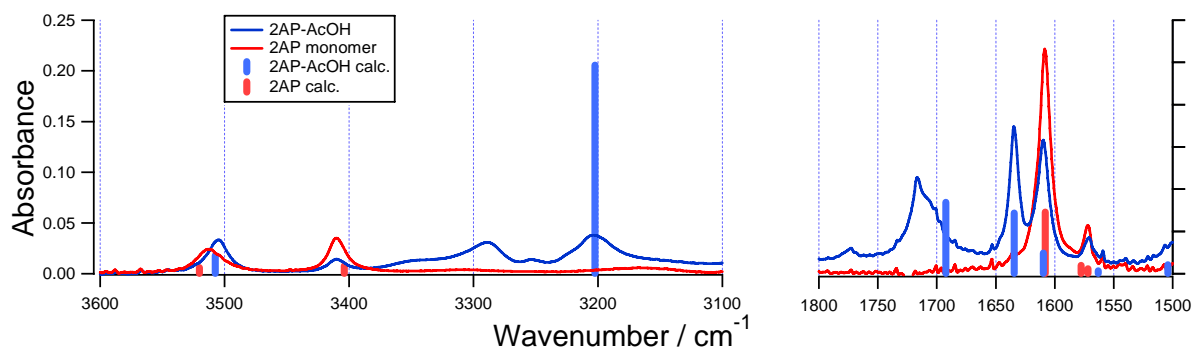


図3 基底状態の赤外吸収スペクトルおよび基準振動計算結果 青：2-アミノピリジン-酢酸 赤：2-アミノピリジン単量体

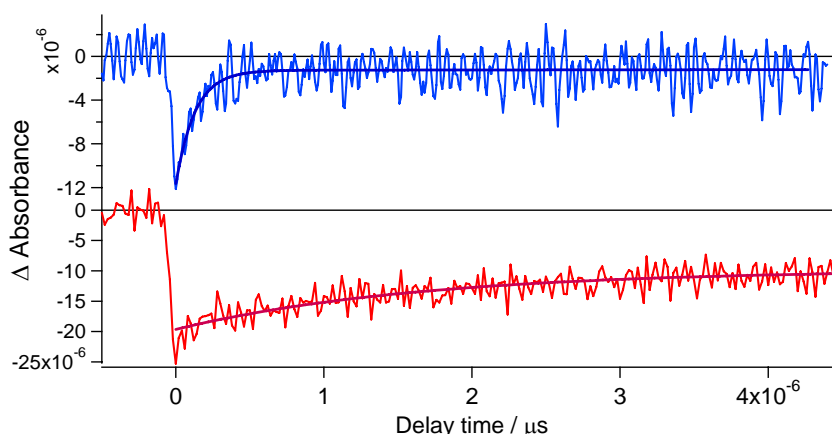


図4 NH変角振動の時間変化 上段(青) 2-アミノピリジン-酢酸 下段(赤) 2-アミノピリジン単量体

参考文献

- [1] 佐藤、工藤、藪本、濱口、分子構造総合討論会 2005、1A13
- [2] H. Ishikawa, K. Iwata, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2305 (2002).
- [3] T. Yuzawa, C. Kato, M.W. George, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **48**, 684 (1994).