

2B02

孤立気相中における 7-アザインドール二量体の 励起状態ダブルプロトン移動に対する置換基効果

(九大院理¹, 九大先導研²) ○河本 裕介¹, Zhang Xuan¹, 迫田 憲治¹,
原 暁彦¹, 新名主 輝男², 関谷 博¹

【序論】7-アザインドール二量体(7AI₂)は分子内二重水素結合を有しており、光励起によって励起状態ダブルプロトン移動(ESDPT)反応が生じる。7AI₂におけるESDPTは水素結合ネットワークにおける多重プロトン移動反応の最も簡単なモデルとして注目されている。これまでESDPTの反応機構を解明するために様々な研究が行われ、プロトン移動反応の多次元性や反応速度に対する同位体効果などが調査されている。しかしながら、孤立気相中において置換基の導入がESDPTに及ぼす効果について調査された例は報告されていない。本研究では7AI₂のESDPTが置換基の導入によってどのような影響を受けるか調査するため、7AI₂置換体である3-メチル-7-アザインドール二量体(3MAI₂)、4-ジメチルアミノ-7-アザインドール二量体(4DMAAI₂)および4-クロロ-7-アザインドール二量体(4CAI₂)について調査を行い、7AI₂のESDPTに対する置換基効果について検討した。

【実験】3MAI、4DMAAIおよび4CAIは合成によって得た。試料をノズルハウジング内で加熱して気化させてパルスノズルから噴出し、超音速ジェット冷却した3MAI₂-hh、4DMAAI₂-hhおよび4CAI₂-hhを生成させ、S₁-S₀領域の蛍光励起(FE)スペクトルを測定した。さらにノズルハウジング内に重水を加えて1個のNH基の水素原子を重水素置換したhd体、および2個のNH基の水素原子を重水素置換したdd体を生成させ、これらの二量体のFEスペクトルを測定した。

【結果と考察】図1は3MAI₂-hhのFEスペクトルである。分子間変角振動(β_1, β_2)、分子間伸縮振動(σ)およびそれらの倍音、結合音からなる振電構造が観測された。3MAI₂-hhのFEスペクトルの振電構造および振電バンドの幅は7AI₂-hhと極めて類似している。また、3MAI₂-hdおよび3MAI₂-ddの振電バンドの幅は、対応する3MAI₂-hhの振電バンドよりも明らかに狭い。このような顕著な重水素置換効果から、3MAI₂のESDPTが7AI₂と同様にトンネル機構によって生じることが示された。7AIの3位へのメチル置換は、ESDPTにほとんど影響を与えない。

図2,3に示した4DMAAI₂-hh、4CAI₂-hhのFEスペクトルには、 β_1, β_2, σ の基音およびそれらの振動の倍音、結合音からなる振電構造が観測されている。4DMAAI₂-hh、4CAI₂-hhの振電バンドの幅は対応する7AI₂の振電バンドの幅と比較して著しく狭い。このことは、ジメチルアミノ置換および塩素置換によってESDPT速度が減少していることを明瞭に示している。特に、4DMAAI₂-hhと

7AI₂-hhの1σのバンド幅の比較から、ジメチルアミノ置換によってESDPT速度が、約10分の1に減少することが示唆された。4DMAAIモノマーに対する4DMAAI₂-hhのS₁-S₀オリジンのレッドシフトは、7AIモノマーに対する7AI₂-hhのレッドシフトと比べて1192 cm⁻¹ほど小さい。DFT計算から得られたS₀状態の4DMAAI₂-hhの結合エネルギーが7AI₂-hhほとんど変わらないことから、S₁状態における結合エネルギーは、4DMAAI₂-hhの方が7AI₂-hhより小さいと考えられる。したがって、4DMAAI₂では、ジメチルアミノ基の電子的な効果によってS₁状態の分子間水素結合が弱められた結果、ESDPT座標に沿ったポテンシャル障壁が高くなり、ESDPT速度が減少すると考えられる。DFT計算によるS₀状態の4CAI₂-hhの結合エネルギーと7AI₂-hhの結合エネルギーに大きな差はみられない。4CAIモノマーのFEスペクトルが観測されないために、4CAI₂-hhのS₁状態の結合エネルギーについての情報は得られなかった。ESDPTにおいて、分子間伸縮振動(σ)がESDPTを促進させるために最も重要なモードであることが知られている。そこで、4CAI₂-hhと7AI₂-hhのσモードを比較したところ、4CAI₂-hhと7AI₂-hhのσモードには分子間水素結合方向の変位に違いがみられる(図4)。σモードの変化は、塩素置換による質量効果によると考えられ、ESDPT速度が減少する原因の一つと推測される。

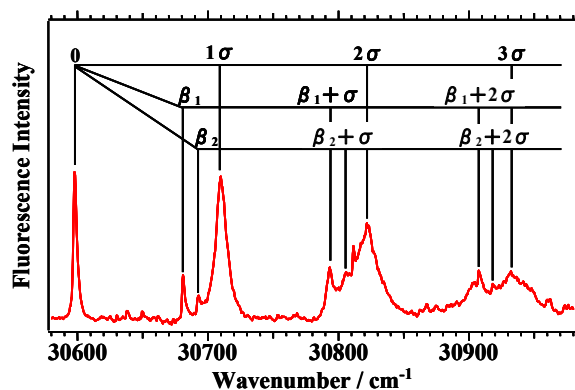


図 1. 3MAI₂-hhのFEスペクトル

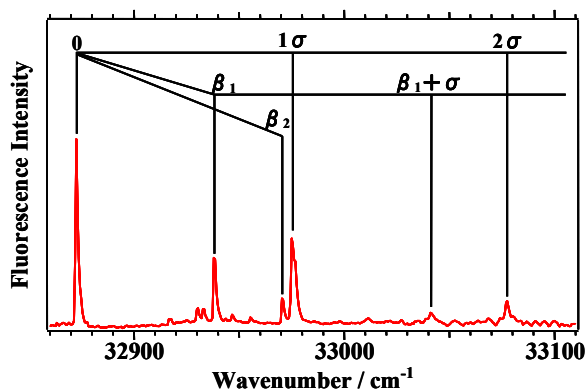


図 2. 4DMAAI₂-hhのFEスペクトル

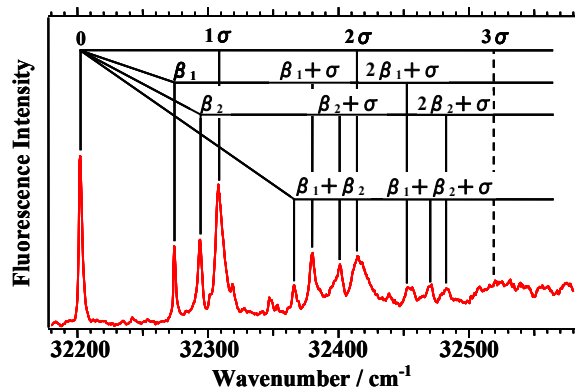


図 3. 4CAI₂-hhのFEスペクトル

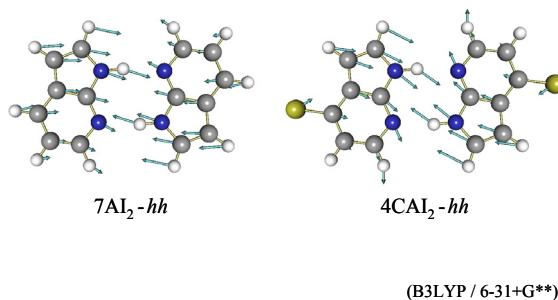


図 4. 分子間伸縮振動σ