

2B03 7-アザインドール溶媒和クラスターのプロトンリレーに関する研究 1.

—水素結合ネットワーク全体の協同的な分子間運動の効果—

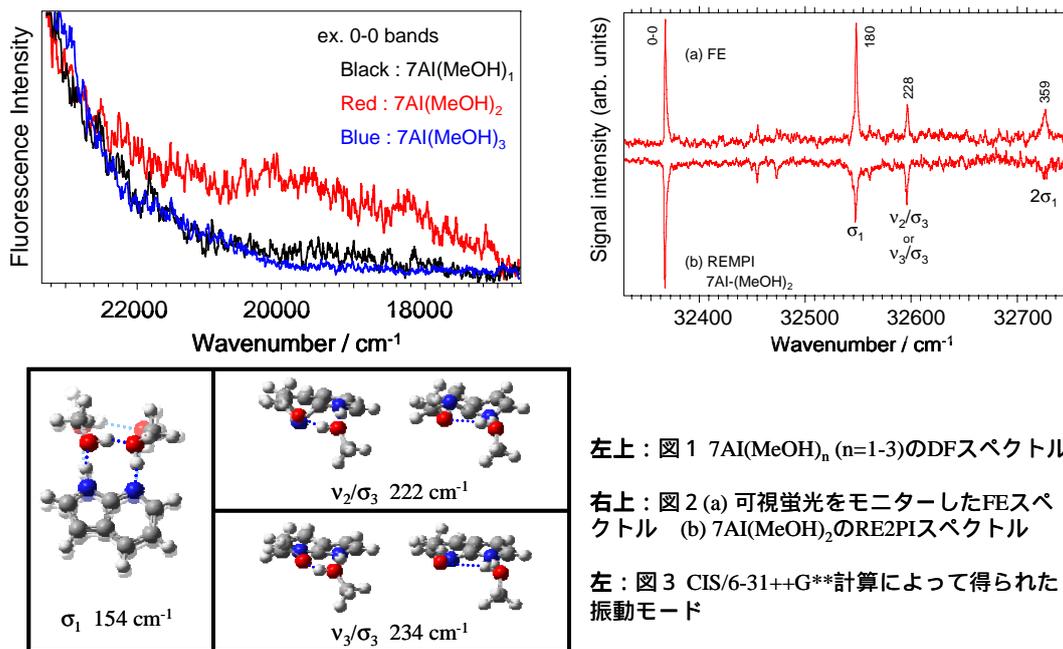
(九大院理) ○迫田憲治, 河本裕介, 中垣雅之, 石川渉, 関谷博

【序論】水素結合ネットワーク中におけるプロトン/水素原子移動反応は、最も基礎的な化学反応の1つであり、実験・理論の両面から詳しく研究されている。特に、孤立気相中における単一プロトン移動に関する詳細な実験と高精度の理論計算から、プロトン移動に特有な興味深い現象が明らかにされてきた。例えば、プロトン移動では、プロトンが軽量なことを反映して、プロトン移動座標の方向に反応障壁が存在する場合には、顕著なトンネル効果が観測されることや、プロトンの運動が、分子骨格を構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。単一プロトン移動に関する研究によって明らかにされた基礎的な知見をもとにして、近年、生体内や溶媒中における水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動が注目されている。多重プロトン移動では、複数のプロトンが水素結合ネットワークを介して移動するため、そのメカニズムは、単一プロトン移動の単純な組み合わせでないことが予測される。よって、多重プロトン移動に特有の新奇なダイナミクスが観測されることが期待される。生体内や溶媒中のプロトン移動を直接観測するのは、確かに魅力的なアプローチではあるが、系の複雑さのために、多重プロトン移動の特異的な側面が隠されてしまう可能性がある。そのため、多重プロトン移動のメカニズムを詳細に調査出来る簡単なモデル系が求められる。

7-アザインドール2量体(7AI₂)、及び7AI溶媒和クラスターは、光励起によって多重プロトン移動が生じる代表的な系である。凝縮相における研究から、7AI-アルコール溶媒和クラスターの電子励起状態において、多重プロトンリレーが生じることが示されている。しかしながら、多重プロトンリレーに関与しているアルコール分子数や、多重プロトンリレーの詳細な反応機構に関しては、ほとんど未解明である。そこで、本研究では、孤立気相中に生成した7AI(MeOH)_n (n=1-3)に、質量選別多光子イオン化分光、及び蛍光分光を適用することによって、7AI(MeOH)_n クラスターの多重プロトンリレーに関して詳細に調査した。

【実験】超音速ジェット冷却された7AI(MeOH)_n クラスターの質量選別2光子イオン化(RE2PI)スペクトル、UV-UVホールバーニング(HB)スペクトル、蛍光励起(FE)スペクトル、及び分散蛍光(DF)スペクトルを測定した。また、電子励起状態の帰属を行うため、量子化学計算(CIS/6-31++G**/6-31G*)を行った。

【結果・考察】7AI(MeOH)_n (n=1-3)のRE2PIスペクトル、及びUV-UV HBスペクトルを測定したところ、各クラスターのS₁-S₀オリジンバンドから+400cm⁻¹の領域に単一の遷移系列が観測された。過去の研究から、7AI(H₂O)_n (n=1-3)は、7AIのNH基と複素環のN原子をH₂Oが橋架けする環状構造であることが明らかにされている[1,2]。量子化学計算(B3LYP/6-31++G**)から、7AI(MeOH)_n (n=1-3)においても、水クラスターと同様の環状構造が安定構造として得られた。以上のことから、RE2PIスペクトルで観測された7AI(MeOH)_n (n=1-3)は、環状構造を有していると結論した。



左上：図1 7Al(MeOH)_n (n=1-3)のDFスペクトル

右上：図2 (a) 可視蛍光をモニターしたFEスペクトル (b) 7Al(MeOH)₂のRE2PIスペクトル

左：図3 CIS/6-31++G**計算によって得られた振動モード

図1に 7Al(MeOH)_n (n=1-3)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。7Al(MeOH)₂ にのみ、可視領域に蛍光が観測された。7Al₂ の DF スペクトルとの比較から、可視領域に観測された蛍光を 7Al の互変異性体からの蛍光に帰属した。この結果は、7Al(MeOH)₂ の電子励起状態において、2つのメタノール分子が触媒として働く3重プロトンリレーが生じていることを明確に示している。7Al(MeOH)_{1,3} では可視蛍光が観測されないことから、7Al(MeOH)_n の多重プロトンリレーは、クラスターサイズに著しく依存することが明らかとなった。

図2に可視蛍光のみを検出して測定した FE スペクトル(a)と、7Al(MeOH)₂ の RE2PI スペクトル(b)を示す。量子化学計算(CIS/6-31++G**)によって得られた振動数との比較から、オリジンから 180cm⁻¹に観測されたバンドを分子間伸縮振動(σ_1), 228cm⁻¹に観測されたバンドを分子内面外変角振動とメタノール分子間の分子間伸縮振動の混合モード(v_2/σ_3 or v_3/σ_3)に帰属した。それぞれの振動モードを図3に示す。FE スペクトルと RE2PI スペクトルにおいて、オリジンバンドに対する σ_1 モードと v_2/σ_3 (or v_3/σ_3)モードの相対バンド強度を比較すると、 v_2/σ_3 (or v_3/σ_3)モードの相対バンド強度はほぼ同じであるのに対して、 σ_1 モードは、RE2PI スペクトルよりも FE スペクトルにおいて強く観測されていることが分かる。7Al₂では、励起状態2重プロトン移動によって生成した互変異性体のイオン化効率が非常に小さいことが明らかにされている。このことから、RE2PI スペクトルと FE スペクトルで観測されたバンド強度の違いは、プロトンリレーの効率の違いを反映しており、7Alとメタノール分子が形成する環状の水素結合ネットワーク全体が協同的に運動する σ_1 モードが、特異的に3重プロトンリレーを加速することが明らかとなった。

【参考文献】 [1] Nakajima et al. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 392. [2] Yokoyama et al. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9366.