

2P032

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 2. —なぜ水クラスターでプロトンリレーが生じないか?—

(九大院理) ○石川 渉, 迫田 憲治, 河本 裕介, 中垣 雅之, 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中におけるプロトン移動は、生体内の反応や溶媒の性質を理解するうえで重要な役割を果たしていると考えられる。プロトン移動のダイナミクスを分子レベルで解明するために、非常に多くの研究が行われてきた。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、及び理論計算から得られた基礎的な知見を踏まえ、近年、複数のプロトンが移動する多重プロトンリレーが注目されている。7-アザインドール (7AI) は、分子内にプロトン供与基 (NH基) とプロトン受容基 (N原子) を持つことから、極性溶媒がNH基とN原子を橋架けすることによって水素結合ネットワークを形成する。最近、7AI (CH₃OH)₂の最低電子励起状態において、2つのメタノール分子の触媒的作用による3重プロトンリレーが発見された。また、量子化学計算との比較から、水素結合ネットワーク全体の協同的な分子間振動がプロトンリレーを著しく促進させることが明らかとなった。しかしながら、以前の研究から、7AI (H₂O)_n (n=1-3) では、プロトンリレーが観測されないことが明らかとなっている。そこで本研究では、7AI溶媒和クラスターの多重プロトンリレーを支配する要因を探るために、孤立気相中において7AI(C₂H₅OH)_n (n=2, 3)のプロトンリレーについて調査し、7AI(H₂O)_nの結果と比較した。

【実験】 ノズルハウジング内で7AI試料を加熱気化させ、Neキャリアガス、及びリザーバーから導入されたC₂H₅OHと混合し、真空槽に噴出させることにより、超音速ジェット冷却された7AI (C₂H₅OH)_n (n=2, 3)を生成させた。超音速ジェット冷却された7AI (C₂H₅OH)_n (n=2, 3)の質量選別共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル、及び蛍光励起 (FE) スペクトルを測定した。

【結果と考察】 図1に可視蛍光のみを検出して測定したFEスペクトル(a)と7AI(C₂H₅OH)₂のREMPIスペクトル(b)を示す。以前に行われた7AI 2量体、及び7AI(CH₃OH)₂の実験から、電子励起状態においてプロトン移動によって互変異性体が生成すると、互変異性体からの蛍光が可視領域に観測されることが明らかとなっている。よって、図1(a)、及び(b)のFEスペクトルは、7AI(CH₃OH)₂の互変異性体が生成していることを示している。したがって、7AI(CH₃OH)₂の光励起により、3重プロトンリレーが生じていると結論した。図2に紫外蛍光のみを検出して測定したFEスペクトル(a)と7AI (C₂H₅OH)₃のREMPIスペクトル(b)を示す。図2(b)に観測されているバンドは全て図2(a)に観測されている。一方、可視蛍光のみを検出して得られた図1(a)のFEスペクトルには、7AI(C₂H₅OH)₃に由来するバンドは全く見られない。以上の結果から、本実験の条件下では、7AI(C₂H₅OH)₃の多重プロトンリレーは観測されないと結論した。

図1の矢印で示した振電バンドに注目すると、可視蛍光をモニターしたFEスペクトル(a)では、矢印のバンドと0-0バンドの強度は同程度である。ところが、REMPIスペクトル(b)では、矢印のバンドの強度は、0-0バンドのおよそ半分に減少している。量子化学計算との比較から、矢印で示したバンドの振動モードを図3(a)に示すモードに帰属した。図3(a)の振動モードは、7AIとエタノール分子が同位相で伸縮していると共に、2つのエタノール分子同士も同位相で伸縮している。すなわち、水素結合ネットワーク全体が協同的に運動する振動モードを励起したときに選択的に3重プロトンリレーが加速されることが明らかとなった。

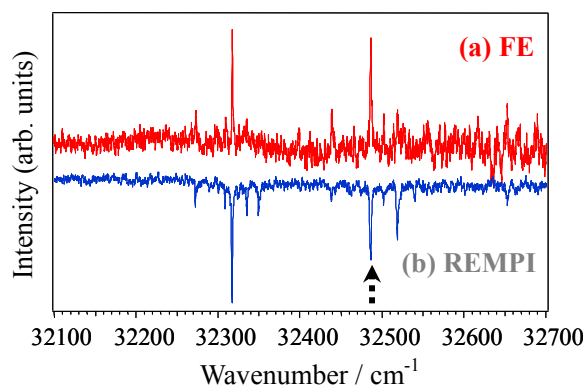


図1 FE スペクトル, 及び,
7AI · (C₂H₅OH)₂のREMPIスペクトル

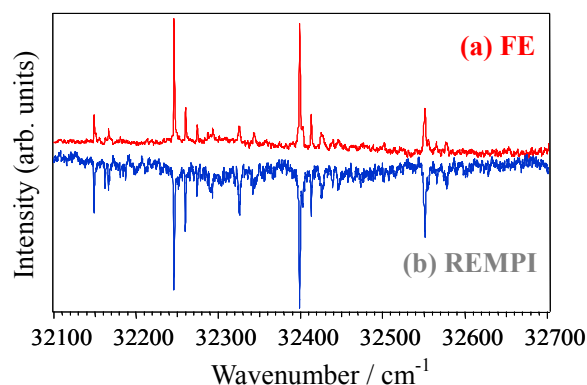


図2 FE スペクトル, 及び,
7AI · (C₂H₅OH)₃のREMPIスペクトル

過去の研究から, 7-ヒドロキシキノリン(NH₃)₃では, $\pi\pi^*$ 状態に電子励起された後に $\pi\sigma^*$ 状態を経由して水素原子リレーが進行することが報告されている. そこで, 7AI(C₂H₅OH)₂において, $\pi\pi^*$ と $\pi\sigma^*$ のどちらの状態を経由して水素原子またはプロトンリレーが進行するかを検討するため, 量子化学計算を行った. その結果, $\pi\sigma^*$ 状態を経由する反応経路では, 反応中間体のエネルギーが非常に高いことが分かった. よって, 本実験で観測している低エネルギー領域では, 7AI(C₂H₅OH)₂の多重プロトンリレーは, $\pi\pi^*$ 状態を経由して進行していることが分かった.

過去に行われた実験から, 7AI (H₂O)_nでは, 多重プロトンリレーは観測されないことがわかっている. 7AI(C₂H₅OH)₂と 7AI (H₂O)_nの違いを考察するため, 量子化学計算を行った (表1). その結果, 7AI(C₂H₅OH)₂と 7AI (H₂O)₂の反応座標方向のポテンシャルに大きな違いは見出せなかった. したがって, 7AI溶媒和クラスターの多重プロトンリレーのダイナミクスを理解するには, 単純に反応ポテンシャルの違いに着目するだけでは不十分である. そこで, 分子間伸縮振動モードの違いに着目した. 7AI(C₂H₅OH)₂の図3 (a)の振動モードに対応する 7AI (H₂O)₂の振動モードを図3 (b)に示す. 図3 (a)では, 水素結合ネットワーク全体が伸縮しているのに対して, 図3 (b)では, 2つのH₂O間がほとんど伸縮していないことが分かる. 以上の結果から, 7AI溶媒和クラスターの多重プロトンリレーにおいて, 水素結合ネットワーク全体の協動的な運動が極めて重要であることが示唆された.

表1 各状態の相対エネルギー
(単位: kcal / mol)

	normal	遷移状態	tautomer
7AI · (C ₂ H ₅ OH) ₂	0	19.5	-14.7
7AI · (H ₂ O) ₂	0	19.0	-15.0

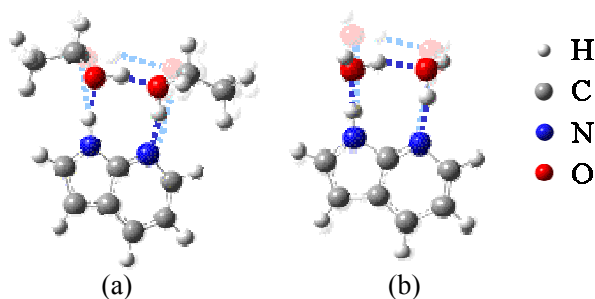


図3 (a) 7AI · (C₂H₅OH)₂, (b) 7AI · (H₂O)₂の
プロトンリレーを促進させる振動モード
(CIS / 6 - 31G++G (d, p) / 6 - 31G (d))