7-アザインドール 2 量体の励起状態 2 重プロトン移動反応 —反応機構の解明と 2 つのプロトン間の協同運動の発見—

迫 田 憲 治

九州大学大学院理学研究院化学部門 福岡市東区箱崎 6-10-1 (〒812-8581)

(2005年 7 月 27 日 受理)

Excited-State Double-Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer
—Reaction Mechanism and the Cooperative Motion between Two Moving Protons—

Kenji SAKOTA

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

(Received July 27, 2005)

1. 序 論

プロトン移動は、最も基礎的な化学反応の 1 つであり、古くから広範な研究が行われている。特に 1 個のプロトンが移動する系については、水素結合構造とダイナミクスについて詳細に解明されている。例えば、プロトン移動反応がプロトン移動座標に添った 1 次元の反応座標で記述できる簡単な化学反応ではなく、プロトンの運動が分子の骨格を形成している重い原子の運動と結合している多次元的な量子現象であることが明らかにされている¹⁾。また、プロトンが軽い粒子であるため、プロトン移動反応座標に沿ってポテンシャル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。プロトン移動の多次元性およびトンネル効果は、プロトン移動の特徴を最もよく示しており、現在においても水素結合とプロトン移動の研究において、その重要性は変わらない。最近、孤立分子、分子クラスターや凝縮相におけるプロトン移動について、さらに詳細な描像を得るために、実験と理論による研究が精力的に行われている。

近年、生体内や極性溶媒中の水素結合ネットワークを介したプロトン移動反応が注目されているが、これらの系においては、2 個以上のプロトンが移動する多重プロトン移動が生じる。多重プロトン移動において、複数のプロトンの運動の間に相関が生じる場合には、単一のプロトン移動反応とはダイナミクスがかなり異なることが予測される。多重プロトン移動反応を正しく記述するポテンシャル曲面

を得ることは、生体系や凝縮系の複雑な水素結合構造とダイナミクスを理解するための手がかりを与えるため、近年、多重プロトン移動の研究が注目されている。しかしながら、多重プロトン移動の中で、最も簡単な 2 重プロトン移動反応でさえ、様々な実験および理論的手法を用いて研究されているにも拘わらず、そのダイナミクスは明瞭には解明されていない。

本稿では、光励起によって生じる 2 重プロトン移動反応である励起状態 2 重プロトン移動 (**Excited-state double-proton-transfer; ESDPT**) 反応が生じる代表的な系の一つである 7-アザインドール 2 量体 ($7AI_2$) のプロトン移動反応に焦点を当てる。7-アザインドールは、分子内にプロトン供与体である NH 基とプロトン受容体である N 原子を有しており、互いに反平行な 2 本の $NH\cdots N$ 水素結合を形成することによって平面構造の 2 量体を形成する。多重プロトン移動の複雑なダイナミクスを分子レベルで詳細に明らかにするためには、できるだけ簡単なモデル分子系が不可欠である。2 個の分子間水素結合が存在する $7AI_2$ の ESDPT は、水素結合ネットワーク中における多重プロトン移動の最も簡単なモデル系と見なすことができる。 $7AI_2$ の ESDPT ダイナミクスを詳細に調査することによって、水素結合ネットワーク中の多重プロトン移動のメカニズムを分子レベルで明らかにするための基礎的な知見を得ることができる。また、 $7AI_2$ は、DNA の 2 重らせんを構成する核酸塩基対と構造が類似している。核酸塩基対に紫外光を照射すると、プロトン移動反応に伴う互

変異性が生じ、遺伝情報が破壊されてしまう可能性が古くから指摘されており、 7AI_2 の ESDPT は、核酸塩基対の互変異性化反応のモデル系としても注目される。

次章で詳細に述べるように、 7AI_2 の ESDPT 反応機構については、異なる 2 つのモデルが提案されており、10 年にわたり、どちらのモデルが正しいか激しい論争が行われている。しかしながら、これまで 7AI_2 の励起状態ポテンシャルと ESDPT 機構について矛盾のない結論は得られていない。著者らのグループは、この論争に終止符を打つためには、対立している全ての研究グループが納得できる明快な実験データを提供することが不可欠と考える。また、従来のほとんどの研究が ESDPT 機構にのみ着目しており、単一のプロトン移動と ESDPT のダイナミクスの違いについてはあまり注目されていないので、この点について新しい情報を得ることを目指した。これらの目的を達成するために、本研究では、孤立気相中の 7AI_2 と重水素置換体に、周波数領域と時間領域の両方の分光法を適用し、分子種と振電状態を選別して ESDPT 反応ダイナミクスを詳細に調査した。その結果、ごく最近論文として報告した一連の研究²⁻⁷⁾から、ESDPT の反応機構について解明しただけでなく、ESDPT の新しい側面を示すデータを得ることができた。本稿では、我々のグループが得た新規な実験結果および解析を中心として、 7AI_2 の ESDPT ダイナミクスについて報告する。まず第 2 章では、我々の研究以前に行われた研究を概観し、問題となっている課題をまとめる。第 3、4 章では、我々の研究手法と新規に得られた結果を紹介する。第 5 章において、一連の研究から得られた結論および今後の展望を述べる。

2. 段階的機構と協奏的機構—解決すべき課題—

1969 年、Kasha らのグループによって溶液中における 7AI_2 の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルが初めて報告された⁸⁾。蛍光スペクトル中には紫外領域に観測される共鳴蛍光と共に、励起波長から著しくレッドシフトした可視領域に蛍光が観測された。可視蛍光は、ESDPT によって生じた互変異生体 (Tautomer) からの発光に帰属された。Kasha らによる報告以来、 7AI_2 の ESDPT メカニズムを解明するため、非常に多くの研究が行われている。

7AI_2 の ESDPT の反応経路としては、2 つのプロトンが同時に移動する“協奏的機構”と、安定な反応中間体を經由することによって、それぞれのプロトンが段階的に移動する“段階的機構”が提案されている (図 1)。 7AI_2 の ESDPT はピコ秒からフェムト秒の時間領域で進行する反応であるため、 7AI_2 の ESDPT メカニズムを解明するアプローチとして、超高速分光が有効である。Zewail らのグループは孤立気相中においてフェムト秒時間分解共鳴多光子イオン化 (REMPI) 分光を行った⁹⁾。彼らは、dimer の S_1 状態の減衰が 2 重指数関数で再現されることから、

(a) 協奏的機構

(b) 段階的機構

図 1 7AI_2 の ESDPT について提案されている 2 つのメカニズム。(a)は協奏的機構、(b)は段階的機構を示す。

それぞれの減衰が単一プロトン移動に対応していると考えた。この結果に基づいて、 7AI_2 の ESDPT は段階的機構 (図 1(b)) によって生じるモデルが提案された。Castleman らのグループは、 7AI_2 のフェムト秒時間分解クーロン爆発の実験を行い、段階的機構を支持する結果を得たと報告している^{10,11)}。

Zewail らのグループは溶液中においてもフェムト秒時間分解蛍光アップコンバージョン分光及び過渡吸収分光を行っており、溶液中においても 7AI_2 の ESDPT は段階的機構で進行していると結論した^{12,13)}。ところが、Takeuchi 及び Tahara は溶液中におけるフェムト秒時間分解蛍光アップコンバージョン分光を行い、 7AI_2 の吸収スペクトルの長波長端を励起した際には、Normal dimer からの蛍光の減衰が単一指数関数で減衰することを示した¹⁴⁻¹⁶⁾。この結果は、 7AI_2 の ESDPT は段階的機構ではなく、協奏的機構で進行する証拠であると報告されている。また、Kasha らのグループは、 7AI_2 の ESDPT に関する報告の中で、最低電子励起状態における 7AI_2 は、エキシトン相互作用によって、 C_{2h} 対称性を保つと考え、ESDPT が協奏的機構で進行することを提案した⁸⁾。その後、Kasha らのグループは定常状態の吸収及び蛍光スペクトルの解析や理論計算の結果に基づいて同様の主張を展開している^{17,18)}。

Zewail らと Castleman らの孤立気相状態の時間分解分光の結果は、孤立気相状態の周波数分光の結果と対応するはずである。孤立気相中における 7AI_2 の S_1 - S_0 蛍光励起 (FE) スペクトルは Fuke らによって初めて報告されている^{19,20)}。FE スペクトル中には、約 5 cm^{-1} の線幅を持つ

S_1 - S_0 遷移の0-0バンドが観測されている。0-0バンドの線幅がゼロ点準位の寿命で決定されていると仮定すると、その寿命は約1 psと見積もられる。しかしながら、Zewailらが報告している孤立気相中における 7AI_2 の S_1 状態の余剰エネルギー(ΔE)が0 kcal/molにおけるESDPTの速い成分の時定数は650 fsである⁹⁾。よって、FEスペクトルに観測されている0-0バンドの線幅から予想されるNormal dimerの S_1 状態の寿命と、フェムト秒時間分解分光によって得られた時定数は一致しない。

7AI_2 のESDPTについては、数グループによって理論研究の結果が報告されている²¹⁻²⁶⁾。分子軌道法や密度汎関数法を用いた 7AI_2 のポテンシャルエネルギー曲線(曲面)の計算と分子動力学を用いた 7AI_2 のESDPTのシミュレーション²⁷⁾が行われた。しかしながら、段階的機構と協奏的機構のどちらの機構が正しいかについては、光励起直後の反応初期状態において、電子励起が2量体全体に非局在化しているかどうか、および計算方法の違いに依存するために明確な結論が得られていない。

以上の研究経過から、解決すべき重要な課題は、以下の4点である。(1)光励起直後のNormal dimerにおいて励起は1個のモノマーユニットに局在化しているか、あるいは分子全体に非局在化しているか。(2)孤立気相中の周波数分光から見積もられるESDPT速度とフェムト秒時間分解分光から得られたESDPT速度は、なぜ一致しないか。(3)ESDPT反応ポテンシャル曲面上に、安定な反応中間体に対応する極小は存在するか。すなわち、段階的機構と協奏的機構のどちらが正しいか。(4)2個のプロトンが移動する場合、プロトンの運動の間に相関があるか。

本稿では、著者らのグループがどのようにこれらの課題の解答を得たかについて記述する。課題(1)については、 7AI_2 の最低励起状態が従来考えられていたエキシトン理論の“strong coupling case”ではなく“weak coupling case”に分類されることを示す実験的証拠を得ている⁵⁾。Kashaらは“strong coupling case”から必然的に協奏的機構でESDPTが生じることを提案したが、この考えは誤りであることが分かった。ESDPT反応の始状態は、ダイナミクスを議論する上で重要であるが、本稿では誌面の制約により割愛させていただく。詳細は文献を参照していただきたい⁵⁾。以下、本稿では、“weak coupling case”であることを考慮しない範囲で研究結果を紹介したい。

3. 実験手法

実験方法の詳細については既報の論文に記載されているので参照されたい²⁻⁷⁾。超音速ジェット冷却によって孤立気相状態の 7AI_2 を生成させた。重水素置換されていない2量体を $7\text{AI}_2\text{-hh}$ 、2個のNH基のうち、H原子が1個重水素置換された2量体を $7\text{AI}_2\text{-hd}$ 、2個のNH基のH原子が重水素置換された2量体を $7\text{AI}_2\text{-dd}$ とする。これら

の分子のFEスペクトル、分散蛍光(DF)スペクトル、UV-UVホールバーニングスペクトル、及びイオン検出ピコ秒時間分解REMPI分光の測定を行った。

超音速ジェット中にはESDPTが生じる 7AI_2 (reactive dimer)と 7AI_2 に1個の水分子が結合することにより、ESDPTが生じない 7AI_2 (non-reactive dimer)が生成する。Non-reactive dimerによるUV蛍光を除去し、reactive dimerのTautomerからの可視光のみを検出しながらFEスペクトルを測定するために、色ガラスフィルター(Toshiba Y45)を用いた。

イオン検出ピコ秒時間分解REMPI分光では、ポンプ光によってNormal dimerを S_1 の特定の振電準位に励起した後、適切な遅延時間を置いた後、プローブ光を照射し、イオン化する。このとき、ポンプ光とプローブ光の遅延時間の間にESDPTが進行してTautomerが生成すると考えられるが、本実験で選択したプローブ光の波長では、Normal dimerに比べてTautomerのイオン化効率率は小さい。したがって、遅延時間に対するイオン信号強度を解析することによって、ESDPT速度定数を求めることができる。

4. 実験結果及び考察

4.1 重水素置換された 7AI_2 の電子スペクトル

Fukeらは、孤立気相中における 7AI_2 の S_1 - S_0 領域のFEスペクトルを測定した結果、 7AI_2 のESDPTには、著しい振動モード依存性が存在することを明らかにした^{19,20)}。しかしながら、過去に行われている孤立気相中におけるフェムト秒時間分解分光の解析では、 7AI_2 のESDPTの振動モード依存性が無視されている⁹⁾。 $7\text{AI}_2\text{-hh}$ の場合、 S_1 状態において分子間伸縮振動が励起されるとESDPTが加速され、バンド幅が著しく広がるので、分子間伸縮振動の高次倍音領域ではスペクトルの構造が不明瞭になる。そこで、我々は、重水素置換された $7\text{AI}_2\text{-dd}$ のUV-UVホールバーニングスペクトルを測定した²⁾。

図2(a)および(b)にそれぞれ $7\text{AI}_2\text{-dd}$ のUV-UVホールバーニングスペクトルおよび $7\text{AI}_2\text{-hh}$ のFEスペクトルを示す。図2から明らかなように、バンド幅が著しく減少することが分かる。この結果は、 7AI_2 のESDPTがトンネル機構によって進行していることを示している。また、 $7\text{AI}_2\text{-hh}$ と比べ、 $7\text{AI}_2\text{-dd}$ の分子間伸縮振動および分子間変角振動の振動数はあまり変化しないために、 $7\text{AI}_2\text{-hh}$ と $7\text{AI}_2\text{-dd}$ の振電構造は極めて類似している。Zewailらが行ったフェムト秒時間分解分光で用いられたレーザーの線幅を予測し、図2(a)に重ねて示した。図2(a)から明らかなように、フェムト秒レーザーでは、線幅が細いバンドと広いバンドが同時に励起される。すなわち、過去に行われたフェムト秒時間分解分光において、イオン信号の減衰が2重指数関数となる理由は、寿命の異なる複数の振電状態を同時に励起しているためであることが示唆され

図2 (a)実線: $7\text{Al}_2\text{-dd}$ のUV-UV ホールバーニングスペクトル. ここで, σ は分子間伸縮振動, β は分子間変角振動を示す. 点線: 文献9で用いられたフェムト秒レーザーのパルス幅から予想される線幅. (b) $7\text{Al}_2\text{-hh}$ のFE スペクトル. (a), (b)ともに, スペクトルの横軸はそれぞれのオリジン遷移からの相対波数を示す.

た.

4.2 $7\text{Al}_2\text{-hh}$ のピコ秒時間分解 REMPI 分光

4.1節で示したように, 7Al_2 のESDPTダイナミクスを明らかにするためには, 7Al_2 の振電状態を分離して励起することが必須である. そこで我々は, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ のピコ秒時間分解 REMPI 分光を行った⁷⁾. 図3(a)および(b)にそれぞれ $S_1\text{-}S_0$ 遷移の0-0バンドおよび分子間伸縮振動(1σ)を1量子励起したときのイオン信号減衰曲線を示す. 図3(a)および(b)の減衰曲線は, 2重指数関数によって再現される. しかしながら, 長寿命成分 (250 ps 以上) の強度は実験条件に著しく依存することが分かった. 特にノズル温度を高温 (120°C) に設定した際やノズルの動作に対してレーザー照射のタイミングを遅らせることによって, 長寿命成分の強度が増加することが分かった. また, ノズル温度を適温 (100°C) に設定した際でも, ノズル動作に対してレーザー照射のタイミングを出来る限り速く設定しなければ, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ の $S_1\text{-}S_0$ オリジンバンドの共鳴波長以外でも2量体の信号が強く観測された. 以上のことから, 我々は図3(a)及び(b)の長寿命成分が, 3量体以上のクラスターがイオン化に伴って解離することによって現れると結論した. よって, 振電状態を選別して光励起することにより, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ の減衰曲線は, 図3(a)及び(b)の速い減衰成分に対応する単一指数関数で再現されることが明らかとなった. 図3(a)及び(b)から得られた時定数は, それぞれ 1.9 ± 0.9 ps 及び 860 ± 300 fs である. この時定数は, Zewail らのグループによって行われたフェムト秒時間分解分光において, S_1 状態の0-0遷移の近傍を励起したときに得られた2つの時定数 (650 fs 及び3.3 ps) に近

図3 ピコ秒時間分解 REMPI 分光における $7\text{Al}_2\text{-hh}$ のイオン信号減衰曲線. (a) 0-0 バンドを励起. (b) 1σ (分子間伸縮振動) バンドを励起. (c) 装置関数. プローブ光の波長は(a), (b)ともに620 nm である.

い値である. また, Zewail らが観測した減衰曲線を注意深く検討すると, 3.3 ps の時定数を持つ減衰曲線の強度に比べて, 650 fs の時定数を持つ減衰曲線の相対強度はかなり小さいことが分かる⁹⁾. よって, フェムト秒時間分解分光では, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ の0-0遷移の近傍を励起したときでも, レーザーパルスの高波数側の裾野が分子間伸縮振動を励起しているために, 減衰曲線が2重指数関数で再現されることが示された.

以上の結果から, ピコ秒レーザーを用いて単一振電状態を励起したときには, イオン信号の減衰曲線は単一指数関数で再現されることが明らかとなった. この結果と, UV-UV ホールバーニングスペクトルの結果を合わせると, Zewail らのグループによって示された段階的機構の最も有力な実験的根拠が存在しないことが分かる.

4.3 ESDPT の速度論的同位体置換効果

4.3.1 速度論的同位体置換効果の定量化

4.1節でも述べたように, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ と $7\text{Al}_2\text{-dd}$ のバンド幅の著しい違いは, 7Al_2 のESDPTがトンネル機構で進行することに起因している. 7Al_2 のESDPTに対する速

度論的同位体置換効果 (Kinetic Isotope Effect; KIE) を測定することにより, ESDPT 反応ダイナミクスを解明するための有力な手がかりが得られることが期待される. これまで, 凝縮相と孤立気相中において 7AI_2 の KIE が測定されている. 凝縮相では, KIE の大きさが溶媒効果等によって影響を受けるため, 研究グループによって異なる値が観測されている^{12-16,28)}. 孤立気相中においては, Zewail らがフェムト秒時間分解分光法を用いて KIE を測定している⁹⁾. しかしながら, $7\text{AI}_2\text{-}hd$ 及び $7\text{AI}_2\text{-}dd$ については, S_1 状態において振動余剰エネルギーが約 1 kcal/mol 存在するエネルギー領域での時間分解分光の結果しか報告されていない. また, 4.1節で述べたように, フェムト秒レーザーを用いているので, 複数の振電バンドが同時に励起されていると考えられるが, そのことが KIE の考察において全く考慮されていない. 7AI_2 の ESDPT 速度は, 顕著な振動モード依存性を示すので, KIE の測定において, 振電状態を選別することが極めて重要である. しかしながら, 振電状態を選別した KIE についての報告例は無い. そこで我々は, 7AI_2 の各同位体 ($7\text{AI}_2\text{-}hh$, $7\text{AI}_2\text{-}h^*d$, $7\text{AI}_2\text{-}hd^*$, $7\text{AI}_2\text{-}dd$) の DF スペクトルを解析することによって, それぞれの2量体の0-0バンドを励起したときの KIE について調査した⁶⁾.

図4に 7AI_2 の3種類の同位体の0-0バンドを励起したときの分散蛍光スペクトルを示す. 図4の縦軸は, ハロゲン標準光源ランプによって感度補正を行うことにより, 蛍光強度を相対光子数で表示している. 図4(a)の $7\text{AI}_2\text{-}hh$ の DF スペクトルにおいては, 可視領域に Tautomer からの蛍光のみが観測されている. 図4(b), (c)に $7\text{AI}_2\text{-}h^*d$ および $7\text{AI}_2\text{-}hd^*$ の DF スペクトルを示す. $7\text{AI}_2\text{-}hd$ は, NH 基をもつモノマー部位と ND 基をもつモノマー部位のゼロ点エネルギーが異なることを反映して, それぞれのモノマー部位が局所電子励起された $7\text{AI}_2\text{-}h^*d$ (NH 基が存在するモノマー部位を電子励起) 及び $7\text{AI}_2\text{-}hd^*$ (ND 基が存在するモノマー部位を電子励起) の振電バンドが観測される. $7\text{AI}_2\text{-}h^*d$ 及び $7\text{AI}_2\text{-}hd^*$ の DF スペクトルでは, 可視領域における Tautomer 蛍光に加えて, 微弱ながら紫外領域に Normal dimer からの蛍光が観測されている. また, 図4(d)に示す $7\text{AI}_2\text{-}dd$ の DF スペクトルには, Normal dimer からの蛍光が明瞭に観測されている. 図4の DF スペクトルの縦軸は相対光子数で表示されているので, 図5に示す反応モデルを仮定すると, Normal dimer と Tautomer の蛍光強度比が, それぞれの蛍光量子収率の比と等しくなることを利用することによって, プロトン/重陽子移動 (Excited-state proton/deuteron transfer; ESPDT) 速度及び2重重陽子移動 (Excited-state double-deuteron transfer; ESDDT) 速度は(1)式で表される.

図4 (a) $7\text{AI}_2\text{-}hh$, (b) $7\text{AI}_2\text{-}h^*d$, (c) $7\text{AI}_2\text{-}hd^*$, (d) $7\text{AI}_2\text{-}dd$ の $S_1\text{-}S_0$ 遷移の0-0バンドを励起したときの DF スペクトル. 縦軸は相対光子数で表示している. アスタリスク(*)で示したバンドにはレーザー散乱光が含まれる.

図5 ESDPT の反応モデル. $k_r^{n(t)}$, $k_{nr}^{n(t)}$ はそれぞれ Normal dimer (n) 及び Tautomer (t) の輻射速度定数, 及び無輻射速度定数を表す. k_{PT} は ESDPT (または ESPDT, ESDDT) 速度定数を表す.

$$k_{PT} = \frac{k_r^n \cdot (k_r^t + k_{nr}^t)}{k_r^t \cdot \left(\frac{\Phi^n}{\Phi^t} \right)} \quad (1)$$

ここで $k_r^{n(t)}$, $k_{nr}^{n(t)}$ はそれぞれ Normal dimer (n) 及び Tautomer (t) の輻射速度定数, 及び無輻射速度定数を表す.

表 1 Normal dimer と Tautomer の蛍光強度比, および図 5 のモデルを仮定したときの ESPDT および ESDDT 速度定数のまとめ. $7\text{Al}_2\text{-hh}$ の ESPDT 速度定数はピコ秒時間分解 REMPI 分光から得られた値を示す

Species	$I(\text{normal})/I(\text{tautomer})$	k_{PT}/s^{-1}
$7\text{Al}_2\text{-hh}$	≈ 0	$(5.3 \pm 1.1) \times 10^{11}$
$7\text{Al}_2\text{-h}^*d$	0.029 ± 0.002	$(9.8 \pm 0.6) \times 10^9$
$7\text{Al}_2\text{-hd}^*$	0.042 ± 0.006	$(6.9 \pm 1.1) \times 10^9$
$7\text{Al}_2\text{-dd}$	0.36 ± 0.05	$(7.0 \pm 1.0) \times 10^8$

k_{PT} は ESPDT および ESDDT 速度定数を表す. また, $\Phi^{\text{normal}}/\Phi^{\text{tautomer}}$ は Normal dimer と Tautomer からの蛍光強度比を示す. 他のグループの測定から求められている Normal dimer 及び Tautomer の輻射寿命と Tautomer の蛍光寿命の値を用いることによって k_{PT} の値を得た (表 1)^{14-16,29)}. これまで測定された凝縮相における $7\text{Al}_2\text{-hh}$ と $7\text{Al}_2\text{-dd}$ の KIE 値 (速度定数の比) は, 報告されている値の最大値でも約 5 である¹³⁾. 孤立気相中において, 振電状態を選別して得られた KIE 値は, 従来報告されている値とは約 3 桁も大きいことが明らかとなった.

4.3.2 ESPDT 反応のメカニズム

著者らの研究から Zewail らのグループによって提案された 7Al_2 の ESPDT の段階的機構には, 信頼できる実験的な根拠がないことが明らかとなった. しかしながら, 4.1, 4.2 節で示した実験結果は, ESPDT の反応メカニズムが段階的機構と協奏的機構のどちらの機構によって生じるかについて, 明確な解答を与えている訳ではない. この点を解明するための手がかりが, $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ と $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の ESPDT 速度定数の違いに含まれている. もし, ESPDT が段階的機構で進行するならば, $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ の場合, $7\text{Al}_2\text{-h}$ のモノマー部位が局所電子励起状態にあるので, 最初に重陽子より軽いプロトンが移動し, 反応中間体が生成した後に重陽子が移動して Tautomer が生成すると考えられる. 一方, $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の場合は, $7\text{Al}_2\text{-d}$ が局所電子励起状態にあるので, 最初に重陽子が移動して反応中間体が生成した後, プロトンが移動して Tautomer が生成すると考えられる. $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ の場合は, 最初に軽量なプロトンが移動するため, 電子励起状態にある Normal dimer は, $7\text{Al}_2\text{-hh}$ と同様に速く反応し, 反応中間体を生成するはずである. これに対して, $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の場合は, 最初に重陽子が移動するため, $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ の場合と比べて, 電子励起状態にある Normal dimer から反応中間体への反応速度は著しく小さいと予測される. したがって, もし ESPDT が段階的機構で進行するならば, $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ と $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の Normal dimer からの蛍光強度を比較した場合, 両者に大きな違いが観測されるはずである. しかしながら, 図 4 から明らかなように, $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ と $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の Normal dimer からの蛍光強度比は, 約 1.4 倍に過ぎない. この実験結果

は, 段階的機構からは合理的に説明できない. KIE の実験結果は, 孤立気相中における 7Al_2 の ESPDT が協奏的機構で進行していることを支持している.

4.3.3 電子の再配置による 2 つのプロトン移動間のカップリング

ESDPT においては 2 つの分子間水素結合を介して 2 個のプロトンが移動するので, 2 個のプロトンの運動の間に相関があるかどうかが目される. ESPDT については数多くの報告が為されているが, この点について着目した実験的な報告例はない. ピコ秒時間分解 REMPI 分光及び DF スペクトルの解析によって得られた 7Al_2 同位体の ESPDT, ESPDT および ESDDT 速度定数を比較する. もし, 2 個のプロトン (重陽子) 移動過程が互いに独立した 2 つの過程であるならば, $7\text{Al}_2\text{-hd}$ の ESPDT において, プロトンと重陽子が互いに独立に移動するので, 全体の ESPDT 反応速度は, より遅い反応ステップである (単一) 重陽子移動が律速となる. また, $7\text{Al}_2\text{-dd}$ の ESDDT においても 2 つの重陽子が独立して移動するので, 全体の ESDDT 反応は, 単一の重陽子移動が律速となる. したがって, ESPDT と ESDDT 反応速度の値は, 類似しているはずである. ここで, $7\text{Al}_2\text{-hd}$ の ESPDT 速度を $7\text{Al}_2\text{-h}^*d$ と $7\text{Al}_2\text{-hd}^*$ の速度の平均値で近似すると, 表 1 から明らかなように, 1 個の NH 基が ND 基に重水素置換されると反応速度が約 1/60 に減速されるが, もう 1 個の NH 基を ND 基に置換すると, 反応速度は約 1/12 に減速される. この結果は, 2 個のプロトン (重陽子) 移動過程が互いに独立した過程であると仮定すると説明できない. すなわち, 2 個のプロトン (重陽子) 移動は, 独立した 2 つの過程ではなく, 2 個のプロトン移動間にはカップリングが存在し, 協同的に進行していると考えられる.

それでは, 2 個のプロトン (重陽子) 移動はどのような機構でカップリングしているのであろうか. 2 つのプロトン移動過程のうち, 片側のプロトン移動過程に着目すると, プロトン (重陽子) 移動に追従して, 分子内の電子は再配置されるはずである. その結果, 水素結合を形成している N 原子の孤立電子対の電子密度もプロトン移動に伴って変化する. 孤立電子対の電子密度の変化は, もう 1 個のプロトン移動過程に直接影響を与える. すなわち, プロトン移動に追従して生じる分子内の電子の再配置によって 2 個のプロトン移動に相関が生じると考えられる. この現象は, 7Al_2 の ESPDT に特有のものではなく, プロトンが移動する過程で電子が再配置される現象は, 他の多重プロトン移動過程でも生じうるので, “電子再配置による多重プロトン移動間のカップリング” は, 多重プロトン移動系を特徴づける現象と考えられる.

5. 結論および今後の展望

7Al_2 は ESPDT 反応が生じる代表的な系として極めて

多くの研究者の関心を集めており、ESDPTのダイナミクスを分子レベルで明らかにするために、実験、理論の両面から非常に多くの研究が行われた。それにもかかわらず、ESDPTの反応機構をはじめとして、その反応ダイナミクスには重大な矛盾があった。本稿では、我々が得た新規な実験結果に基づいて、7AI₂のESDPTの反応ダイナミクスについて解明した。7AI₂-ddのUV-UVホールバーニングスペクトルの測定から、Zewailらによるフェムト秒時間分解分光では、寿命の異なる複数の振電バンドを同時に励起していることを明らかにした。さらに、ピコ秒レーザーを用いて、単一振電状態を励起した場合には、Normal dimerのS₁状態の減衰は、単一指数関数で再現されることを示した。さらに、ESDPTのKIEの解析から、7AI₂のESDPTは、2個のプロトンが同時に移動する“協奏的機構”で進行していることを示した。これらの結果から、約10年間の長い論争が繰り広げられてきたESDPTの反応機構について矛盾のない結論を得た。また、2個のNH基のうちの、1個のNH基を重水素置換した場合は、反応速度が約1/60に減速されるのに対して、さらに、もう1個のNH基をND基に置換すると、反応速度は約1/12に減速される新規な結果を得た。このような重水素置換数に対する反応速度の非線形的な減少から、2個のプロトン移動間にカップリングが存在することが示唆された。カップリングの原因として、プロトン移動に伴う電子再配置の重要性を指摘した。

水素結合ネットワーク中で進行する多重プロトン移動反応は、生体をはじめ、自然界で広範囲に生じる現象である。また、多重プロトン移動の工業的な応用も考えられている。例えば、次世代のクリーンなエネルギー技術として大きな注目を集めている燃料電池において水分子間や多重水素結合を持つポリマーにおけるプロトンリレーが利用されている³⁰⁾。よって、多重プロトン移動反応のダイナミクスを分子レベルで調査し、その基礎原理を解明することは、基礎物理化学のみならず、生物や工業化学など広範の分野に大きな波及効果を与え得る。しかしながら、単一プロトン移動ダイナミクスに比べ、多重プロトン移動ダイナミクスに関する研究例は少なく、本研究から示唆された協同効果のような多重プロトン移動に特有の興味深い現象が、明らかにされていない可能性がある。レーザー分光と理論計算を組み合わせることによって多重プロトン移動の新しい側面が発見されることが期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なるご支援を賜りました九州大学の関谷博教授に深く感謝致します。また、時間分解分光の実施にあたり、ご協力をして頂きました分子科学研究所の西信之教授、井口佳哉助手（現：東京大学助手）、岡部智絵博士、及び北海道大学の中林孝和助教授に

深く感謝致します。

参考文献

- 1) 関谷 博, 西村幸雄: 分光研究 **44**, 301 (1995).
- 2) K. Sakota, A. Hara, and H. Sekiya: Phys. Chem. Chem. Phys. **32**, 6 (2004).
- 3) A. Hara, Y. Komoto, K. Sakota, R. Miyoshi, K. Inokuchi, K. Ohashi, E. Yamamoto, A. Mori, N. Nishi, and H. Sekiya: J. Phys. Chem. A. **108**, 10789 (2004).
- 4) Y. Komoto, K. Sakota, and H. Sekiya: Chem. Phys. Lett. **406**, 15 (2005).
- 5) K. Sakota and H. Sekiya: J. Phys. Chem. A. **109**, 2718 (2005).
- 6) K. Sakota and H. Sekiya: J. Phys. Chem. A. **109**, 2722 (2005).
- 7) K. Sakota, C. Okabe, N. Nishi, and H. Sekiya: J. Phys. Chem. A. **109**, 5245 (2005).
- 8) C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, and M. Kasha: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **63**, 253 (1969).
- 9) A. Douhal, S. K. Kim, and A. H. Zewail: Nature **378**, 260 (1995).
- 10) D. E. Folmer, L. Poth, E. S. Wisniewski, and A. W. Castleman Jr.: Chem. Phys. Lett. **287**, 1 (1998).
- 11) D. E. Folmer, E. S. Wisniewski, and A. W. Castleman Jr.: Chem. Phys. Lett. **318**, 637 (2000).
- 12) M. Chachisvilis, T. Fiebig, A. Douhal, and A. H. Zewail: J. Phys. Chem. A. **102**, 669 (1998).
- 13) T. Fiebig, M. Chachisvilis, M. Manger, A. H. Zewail, A. Douhal, I. Garcia-Ochoa, and A. de La Hoz Ayuso: J. Phys. Chem. A. **103**, 7419 (1999).
- 14) S. Takeuchi and T. Tahara: Chem. Phys. Lett. **277**, 340 (1997).
- 15) S. Takeuchi and T. Tahara: J. Phys. Chem. A. **102**, 7740 (1998).
- 16) S. Takeuchi and T. Tahara: Chem. Phys. Lett. **347**, 108 (2001).
- 17) J. Catalan and M. Kasha: J. Phys. Chem. A. **104**, 10812 (2000).
- 18) J. Catalan, P. Perez, J. C. del Valle, J. L. G. de Paz, and M. Kasha: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **101**, 419 (2004).
- 19) K. Fuke, H. Yoshiuchi, and K. Kaya: J. Phys. Chem. **88**, 5840 (1984).
- 20) K. Fuke and K. Kaya: J. Phys. Chem. **93**, 614 (1989).
- 21) A. Douhal, M. Moleno, and J. M. Lluch: Chem. Phys. Lett. **324**, 75 (2000).
- 22) A. Douhal, M. Moleno, and J. M. Lluch: Chem. Phys. Lett. **324**, 81 (2000).
- 23) M. Moreno, A. Douhal, and J. M. Lluch: J. Phys. Chem. A. **105**, 3887 (2001).
- 24) J. Catalan, J. C. Del. Valle, and M. Kasha: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **96**, 8338 (1999).
- 25) J. Catalan, J. C. Del. Valle, and M. Kasha: Chem. Phys. Lett. **318**, 629 (2000).
- 26) J. C. Del. Valle, M. Kasha, and J. Catalan: Int. J. Quantum. Chem. **77**, 118 (2000).
- 27) V. Guallar, V. Batista, and W. H. Miller: J. Chem. Phys. **110**, 9922 (1999).
- 28) P. Share, M. Pereira, M. Sarisky, S. Repinec, and R. M. Hochstrasser: J. Lumin. **48/49**, 204 (1991).

- 29) H. Bulska, A. Grabowski, B. Pakula, J. Sepiol, J. Waluk, and U. P. Wild: *J. Lumin.* **29**, 65 (1984).
- 30) 本間琢也編, 図解燃料電池のすべて (工業調査会, 東京, 2003).

PROFILE

追田憲治 九州大学大学院理学研究院化学部門
助手 博士 (理学)

〔略歴〕 2001年九州大学大学院理学府分子科学専攻博士後期課程入学, 同年日本学術振興会特別研究員 (DC1), 2002年6月同課程中途退学, 同年7月より現職, 2005年3月学位取得 (理学博士).

〔専門〕 分子分光学, 特に分子および分子クラスターの構造とダイナミクスに関する研究