

3P034 赤外分光法を用いた 7-アザインドール二量体の 基底状態二重プロトン移動反応の研究

(神戸大院理) 石川 春樹, 大久保 智子, 山田 勇治, 富宅 喜代一

【序】7-アザインドールは図 1 に示したように 2 つの 7-アザインドールが互いに向き合い N...H-N 型の 2 組の水素結合によって 2 量体を容易に形成する。この 2 量体 ((7-AI)₂) は核酸塩基対のモデルとして液相や気相での研究が数多く行われている。(7-AI)₂ は紫外光により電子励起すると、電子励起状態で二重プロトン移動反応を起し

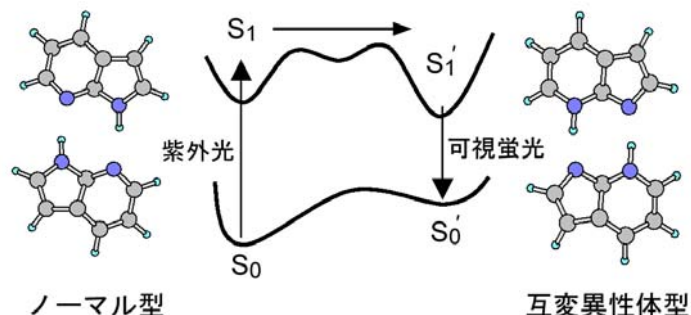


図 1. (7-AI)₂ と二重プロトン移動反応のポテンシャルの模式図

互変異性体 2 量体からの可視蛍光を示すことが知られており、この反応については気相クラスターでも多くの研究がなされてきた[1-3]。一方、基底状態でも同様の二重プロトン移動反応が起こると期待されるが、基底状態に関する研究は非常に少なく液相における逆プロトン移動反応の例のみである[4,5]。一方で、電子基底状態でのプロトン移動反応は酸解離反応のモデルとしても興味を持たれる。水素結合クラスターの構造については多くの研究が行われているが、中性クラスターでプロトン移動が起こっている例は報告されていない。そこで本研究では、電子基底状態におけるクラスター内プロトン移動反応のプロトタイプとして (7-AI)₂ の基底状態二重プロトン移動反応の詳細を調べることを目的とし、赤外分光研究を行った。

【異性体の構造とエネルギーの関係】まず、(7-AI)₂ の基底状態二重プロトン移動反応のエネルギー関係を調べるために量子化学計算を行った。(7-AI)₂ は C_{2h} 対称性を仮定し、MP2/6-31++G(d,p) レベルで構造最適化した。その結果を図 2 に示す。計算の結果、互変異性体型二量体はノーマル型に比べて約 5000 cm⁻¹ エネルギー的に高く、プロトン移動反応の遷移状態は 6000 cm⁻¹ 程度であり、丁度 NH 伸縮振動の倍音領域のエネルギーとなることがわかった。

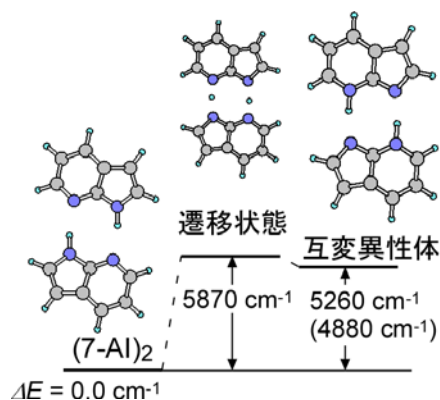


図 2. (7-AI)₂ の基底状態プロトン移動反応に関する構造とエネルギー

【実験方法】上述の量子化学計算の結果を基に、本研究では(7-AI)₂ の基底状態二重プロトン移動反応を調べるために次の 2 つの方法を取った。

- (1) NH 伸縮振動の倍音領域の赤外スペクトルを測定し、スペクトルにプロトン移動反応の徴候が現れるかどうかを調べる。
- (2) 励起状態プロトン移動反応を利用して、互変異性体型の二量体を準備し、その赤外スペクトルを測定する。

前者は通常の赤外・紫外二重共鳴分光法を用いた測定が可能であり測定手法は比較的簡単であるが、倍音遷移の測定になるため、遷移強度によっては測定が困難になる。一方、後者については、超音速ジェット中の互変異性型二量体の電子スペクトルが既に Fuke らによって報告されており[2]、その手法を用いた。こちらは強度の強い基音遷移でエネルギー的に遷移状態領域に到達できることが利点である。

【結果と考察】まず、NH 伸縮振動の倍音領域の振動準位を観測し、二重プロトン移動反応の徴候が現れるかどうかを検討した。図 3 に本研究で得られた(7-AD)₂の赤外スペクトルを示した。図 3(a)は NH 伸縮振動の基音領域のスペクトルで、3000 cm⁻¹あたりに複雑なバンドが現れている。このスペクトルは既に報告されているものと同じ結果である[6]。本来この領域では逆対称 NH 伸縮振動バンドのみが非常に大きな遷移強度を持っているが、これら多くのバンドは NH 伸縮振動準位と他の振動準位との間の非調和共鳴によって現れたものと解釈されている。図 3(b)は倍音領域のスペクトルであり、本研究で初めて測定された。4000 cm⁻¹から 6800 cm⁻¹にわたって測定を行った結果、基音領域に比べると強度が弱いものの、6300 cm⁻¹付近に複数のバンドが観測された。観測されたバンドの幅や本数は基音領域のものと比較して大きな変化は見られなかった。プロトン移動反応と関与するバンドであれば、バンド幅の増大などの変化が現れるものと期待される。しかしながら、観測したバンドには大きな変化が見られなかった。従って、今回振動準位は二重プロトン移動反応には関与してないと考察した。可能性としては CH 伸縮振動が関与したバンドが考えられる。NH 伸縮振動の非調和性を考慮すると、その倍音遷移はより低波数の領域に現れる事が予想されるが、明確な赤外バンドが観測されなかったことから、バンドが非常にブロードになっている可能性も考えられる。また、遷移状態領域の計算についても再度検討の必要があると考えている。現在互変異性体型の 2 量体を用いた測定を試みており、講演ではその結果も併せて基底状態の二重プロトン移動反応について議論する。

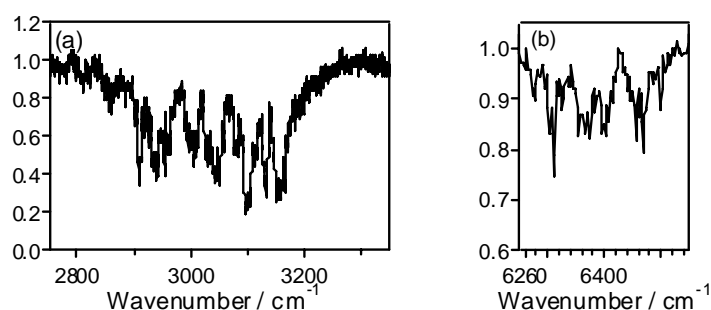


図 2. (7-AD)₂の赤外スペクトル . (a) NH 伸縮基音領域 . (b) 倍音領域 .

【文献】

1. K. Fuke, H. Yoshiuchi, and K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **88**, 5840 (1984).
2. K. Fuke and K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **93**, 614 (1989).
3. H. Sekiya and K. Sakota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 373 (2006).
4. K. Tokumura, Y. Watanabe, and M. Itoh, *J. Phys. Chem.* **90**, 2362 (1986).
5. T. Suzuki, U. Okuyama, and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7047 (1997).
6. H. Yokoyama, H. Watanabe, T. Omi, S. Ishiuchi, and M. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).