

### 3B18 赤外分光法を用いた 7-アザインドール互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応の研究

(神戸大院理) 藪口 紘基・石川 春樹・山田 勇治・藤原 亮正・富宅 喜代一

【序】7-アザインドール(7-AI)二量体(図1 ノーマル型)は、核酸塩基対のモデルとして気相液相を問わず多くの分光学的研究が行われてきた。特に7-AI 二量体の電子励起状態における二重プロトン移動(DPT)反応は液相ばかりでなく、気相クラスターでも多くの研究がなされてきた[1-3]。液相中では可視蛍光を発生して緩和した互変異性型二量体は、電子基底状態で逆DPT反応を起こしノーマル型へと戻る報告[4,5]があるが、この逆DPT反応についての研究はあまり進んでいない。本研究ではこの

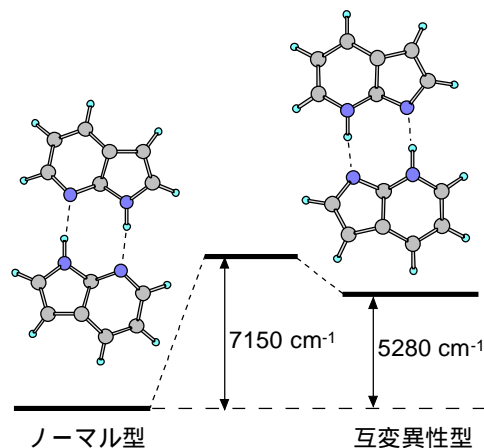


図1. 7-アザインドール二量体のエネルギー関係

電子基底状態逆DPT反応に着目した。電子基底状態におけるDPT反応は関与する電子状態が少なく議論が明確になるため、プロトン移動反応のモデル系としても興味を持たれる。図1にMP2/6-31++G(d,p)レベルでの計算結果を示す。これによると逆DPT反応の遷移状態は赤外遷移で測定可能な領域にある。そこで、本研究では赤外分光による電子基底状態逆DPT反応の解明を目的とした。

昨年の本討論会において互変異性型二量体の赤外スペクトルの観測を報告した[6]。互変異性型二量体のNH 逆対称伸縮振動バンドは強度が強く非常にブロードであり、バンド幅の広がり振動準位間の相互作用によることが示唆された。本研究では振動準位間の相互作用の詳細を調べるために、分子間振動が励起した準位からの赤外スペクトルの測定を行った。本講演では、理論計算の結果とも合わせた7-AI 互変異性型二量体における振動準位構造について報告する。

【実験】本研究ではFukeらによる報告[2]を基にして、パルスノズル直下にNd:YAGレーザーの四倍波を照射し、7-AI 二量体の励起状態DPT反応によって互変異性型二量体を生成した。この領域ではバッファーガスとの衝突による振動冷却が起こり、ジェット冷却された互変異性型二量体が生成する。その後ノズルオリフィスより1 cm 下流で互変異性型二量体の蛍光励起スペクトルを観測した。互変異性型二量体生成に用いた紫外レーザーパルスと色素レーザーパルスとの遅延時間は約5  $\mu$ sとした。蛍光強度をモニターしながら赤外光を導入し赤外・可視二重共鳴分光法による赤外スペクトルを測定した。また、紫外レーザー光の照射位置をノズルオリフィスから離し、冷却の効果を弱めることで、分子間振動が励起した二量体の赤外スペクトルの測定に成功した。

【結果と考察】図2に7-AI 互変異性型二量体の蛍光励起スペクトルを示した。(a)はノズル直下

で紫外光を励起した場合で、(b)は紫外光照射位置を離してホットバンドが強くなる条件のものである。分散蛍光スペクトル[2]との比較からこれらのバンドは分子間伸縮振動が励起した準位からの遷移と帰属した。このバンドをプローブに用いて分子間伸縮振動が励起した準位からの赤外スペクトルを測定した。

得られた赤外スペクトルを図3に示した。(a)は振動基底準位からの赤外スペクトルで、 $2680\text{ cm}^{-1}$ を中心としたブロードなバンドと、 $3100\text{ cm}^{-1}$ 付近に数本のシャープなバンドが観測された。前者はNH 逆対称伸縮振動、後者をCH伸縮振動バンドと帰属した。

NH伸縮振動バンドの幅の広がりや、振動非調和性により、NH伸縮振動準位とエネルギー的に近接した他の振動準位が相互作用し、分子内振動エネルギー再分配を起こしているためと考えられる。Gaussian 03を用いてB3LYP/6-31+G(d,p)レベルでの振動非調和項の計算を行い、NH伸縮振動との相互作用が大きい準位を検討した。その結果、分子間伸縮振動とNH逆対称伸縮振動の結合音またはBu対称性の分子間変角振動とNH対称伸縮振動の結合音が大きな相互作用を持つと示唆された。

分子間伸縮振動が励起した準位からの赤外スペクトルを図3(b)に示す。(a)と比較してバンド幅、分裂の大きさに多少の違いはあるものの大きな変化がみられないことから、 $2620\text{ cm}^{-1}$ 付近の特徴的なバンドの分裂は分子間変角振動とNH逆対称伸縮振動の結合音との非調和相互作用によるものと考えられる。

#### 【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. Okumura, and T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7047 (1997).
6. 石川, 大久保, 山田, 富宅, 第1回分子科学討論会 3P034 (2007).

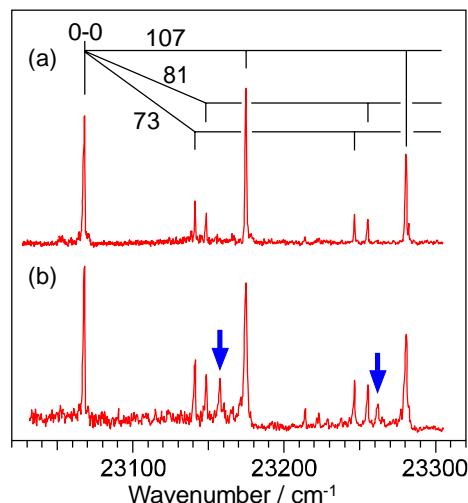


図2. 7-AI互変異性型二量体の蛍光励起スペクトル

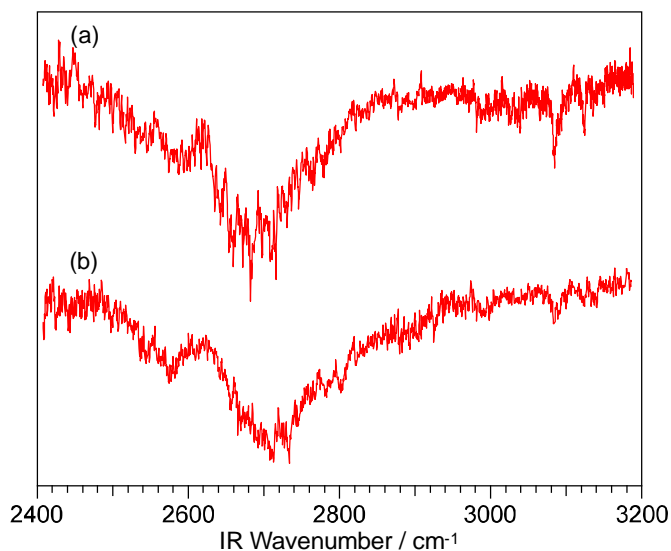


図3. 7-AI互変異性型二量体の赤外スペクトル (a)は振動基底準位から、(b)は分子間伸縮が励起した準位からのスペクトル。