

4P007

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： 赤外スペクトルに現れる重水素置換効果の検討

(神戸大院理) ○高島月子・中野拓海・藪口紘基・富宅喜代一・石川春樹

【序論】7-アザインドール(7-AI)二量体は核酸塩基対のモデルとして多くの分光学的研究がなされてきた。7-AI 二量体 (ノーマル型二量体) は紫外光で励起されると、励起状態二重プロトン移動(DPT)反応を起こすことが知られている。生成した互変異性型二量体は、その後可視光を発して基底状態に戻った後、逆 DPT を起こし再びノーマル型二量体に戻る (図 1 参照)。逆 DPT 反応に関する研究はほとんど行われていないが、基底状態におけるプロトン移動反応の基本的なモデルとみなすことができ興味を持たれる。そこで、我々は互変異性型二量体の赤外スペクトルの測定による基底状態 DPT 反応の研究を進めてきた。これまでに、互変異性型二量体の NH 基の水素原子を重水素置換すると、図 2 のように NH 伸縮振動バンドの形状が大きく変化することを見出している[1]。本研究ではこの重水素置換効果と DPT 反応の関係を確かめるために、DPT 反応が起こりにくいノーマル型二量体について、同様の赤外スペクトルに現れる重水素置換効果を検討した。さらに密度汎関数理論(DFT)計算により7-AI 基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を求めた。講演では、これらの結果を合わせて互変異性型及びノーマル型二量体における重水素置換効果と DPT 反応の関係を議論する。

【実験と計算】本研究ではノーマル型二量体の重水素置換体について赤外分光を行った。重水素置換した7-AI 二量体は、試料の7-AI を70度前後に加熱し重水を含んだHeガスとともに真空チャンバー内にジェット噴出することで生成した。赤外スペクトルは蛍光検出赤外-紫外二重共鳴分光法を用いて観測した。紫外光にはNd:YAGレーザー励起の色素レーザーの2倍波を用い、赤外光の発生にはNd:YAGレーザー励起のOPO/OPAシステムを使用した。また、DFT計算はGaussian09を用いてM05-2X/6-31++G(d,p)レベルで行った。図1に示したN-H結合長(r_1 , r_3)を変えながら各点で構造最適化を行い、Yuらの報告[2]にならって、水素結合したN-H...N部位の2つのNH距離の差 ($M_1 = r_1 - r_2$, $M_2 = r_3 - r_4$) に対する基底状態のポテンシャルエネルギー曲面を作成した。

【結果と考察】7-AI 二量体の蛍光励起スペクトル中の重水素置換体の帰属は Sakota らの報告[3]に従った。無置換のNH-NH体、1つのNHがNDに置換されたNH-ND体について

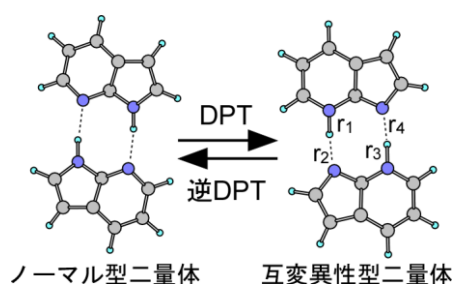


図 1. 7-AI 二量体の二重プロトン移動反応

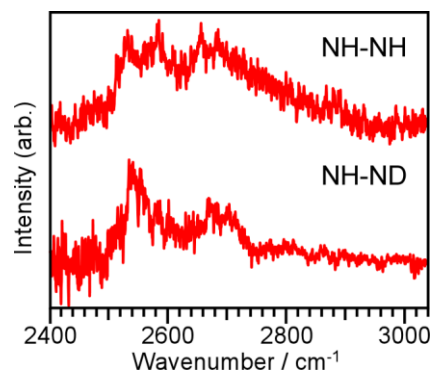


図 2. 互変異性型二量体の赤外スペクトル

NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した結果を図 3 に示した。NH-NH 体のスペクトルは以前の報告[4]と同じである。本研究で初めて測定した NH-ND 体のスペクトルは NH-NH 体のスペクトルとほぼ同じバンドパターンを示した。この結果は、図 2 で示した互変異性型二量体の結果[1]とは大きく異なることが明らかとなった。

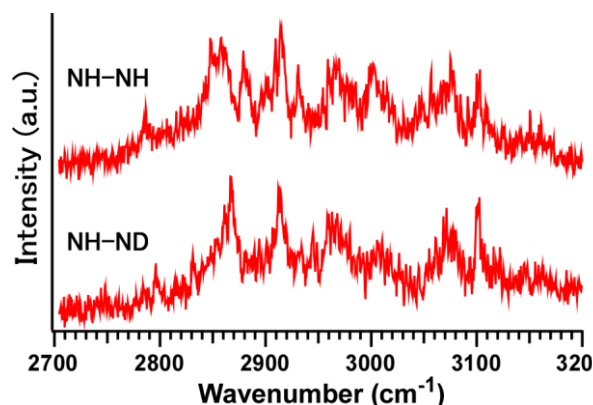


図 3. ノーマル型二量体の赤外スペクトル

DFT 計算の結果、基底状態では DPT 反応は協奏的に進行することが示唆された。

ポテンシャルエネルギー曲面の $M_1 = M_2$ 断面を図 4 に示した。我々の計算では、互変異性型二量体はノーマル型二量体に比べてエネルギー的に 5700 cm^{-1} 高く、DPT 反応障壁はノーマル型及び互変異性型二量体の安定点からそれぞれ 6160 cm^{-1} 、 480 cm^{-1} であった。Yu らの報告[2]では後者は 0.6 kcal/mol ($= 210 \text{ cm}^{-1}$) であり、我々の値は高めになっているが、反応障壁の値を求めるためにはより高いレベルの計算が必要だと思われる。計算結果に基づく、ノーマル型二量体の NH 伸縮を 1 量子励起しても DPT 反応は起こらないが、互変異性型二量体では、逆対称 NH 伸縮 1 量子 ($\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$) でエネルギー的には DPT 反応が可能となることがわかる。

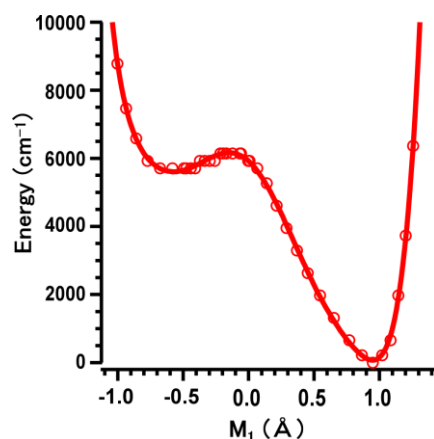


図 4. 基底状態のポテンシャルエネルギー曲線

本研究の結果、ノーマル型二量体と互変異性型二量体では、NH 振動バンドの形状に対する重水素置換効果が大きく異なることが明らかとなった。ノーマル型

二量体であり違いがなかったことは、NH 振動励起後の緩和過程が主に単量体ユニット内の振動相互作用によることを示唆している。一方、互変異性型二量体では 2 つの単量体ユニット間の相互作用が重水素置換で大きく変化すると考えられる。NH-NH 体では二量体を 1 つの分子として取り扱う必要があり、対称及び逆対称 NH 伸縮振動の挙動、振動数が大きく異なると予想される。NH-ND 体では NH と ND 伸縮振動の振動数が大きく異なるために、2 つの単量体ユニット間の相互作用が小さくなるために、NH-NH 体とはスペクトルの形状が大きく異なると解釈された。このような重水素置換効果は 7-AI 二量体の DPT 反応の性質を反映したものと考えられる。

【文献】

- [1] H. Ishikawa, et al. *J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).
- [2] X. Yu, et al. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011)
- [3] K. Sakota, et al. *J. Phys. Chem. A* **109**, 2718 (2005).
- [4] H. Yokoyama, et al. *J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).