

1P001

7-アザインドール二量体及びその互変異性型二量体の 基底状態二重プロトン移動反応と振動緩和過程の研究

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト², 北里大理³)

高島 月子¹, 中野 拓海¹, 薮口 紘基¹, 富宅 喜代一¹, 笠原 俊二², 石川 春樹³

A spectroscopic study on the ground-state double proton-transfer reaction and vibrational relaxation process of 7-azaindole dimer and its tautomer

(Kobe Univ.¹, Kobe Univ. Molecular Photoscience Research Center², Kitasato Univ.³)

Tsukiko Takashima¹, Takumi Nakano¹, Hiroki Yabuguchi¹, Kiyokazu Fuke¹, Shunji Kasahara²,
Haruki Ishikawa³

【序論】7-アザインドール(7AI)二量体は核酸塩基対のモデルとして種々の研究が行われてきた。特に紫外光励起で起こる励起状態二重プロトン移動(ESDPT)反応は非常に多くの研究が行われている。図1に示したように ESDPT 反応で生成した互変異性型二量体は基底状態二重プロトン移動(GSDPT)反応によりノーマル型へと戻る。

我々はこれまで、GSDPT 反応の分子論的理解を目指して7AI二量体とその互変異性型の赤外分光を行い、

重水素置換効果を検討してきた。その結果、重水素(D)置換により互変異性型二量体の赤外 NH 伸縮振動バンド形状が大きく変化することを見出した(図2)[1]。一方、ND伸縮バンドでは大きな変化が見られなかった[2]。この変化はGSDPT反応の影響によると考えられるが、他にもD置換による分子内振動エネルギー再分配(IVR)機構の変化も要因として無視できない。そこで我々はGSDPT反応を起こさないD置換ノーマル型二量体の赤外スペクトルを測定し、IVRの影響の程度を検討した。NH伸縮に加え、今回新たにND伸縮振動領域について測定し、D置換効果から振動緩和過程とDPT反応の影響について総合的に考察したのでこれを報告する。また、密度汎関数(DFT)計算を用いて7AI二量体基底状態のノーマル型から互変異性型にわたる大域的なポテンシャルエネルギー曲面を作成し、GSDPT反応系における反応とNH対称伸縮振動ダイナミクスについて考察した。

【実験・計算】7AI二量体は超音速ジェット法を用いて7AIをHeバッファガスと共に真空チャンバー内に噴出し生成させた。D置換体はHeガスに重水を含ませて生成した。赤外スペクトルの測定には赤外-紫外二重共鳴分光法を用いた。紫外光にはNd:YAGレーザー励起の色素レーザーの2倍波、赤外光にはNd:YAGレーザー励起のOPO/OPAシステムの出力をそれぞれ用いた。

DFT計算にはGaussian09を用い、B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで行った。二つの単量体ユニット間の距離をNN間距離として指定し、加えて、NH結合長(r_1, r_3)を掃引し各(r_1, r_3)ご

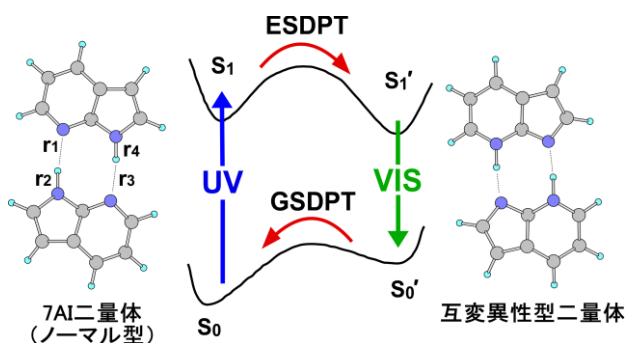


図1. 7AI二量体の二重プロトン移動反応

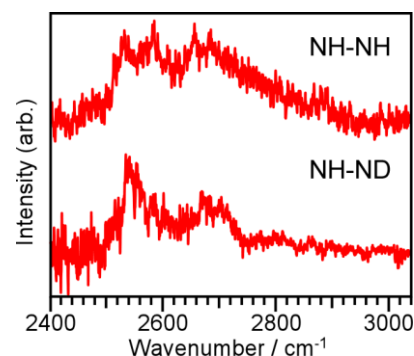


図2. 互変異性型二量体の
赤外スペクトル

とに構造最適化を行った。NN 間距離を変えながらこの計算を行い、PES を作成した。PES のプロットには、文献 3 を参考にプロトンの相対的な位置を示す $M_1 = r_1 - r_2$, $M_2 = r_3 - r_4$ を用いた。

【結果・考察】 図 3 は本研究で測定した D 置換ノーマル型二量体の赤外スペクトルである。NH-NH, NH-ND, ND-ND はそれぞれ無置換体、水素結合を形成している H 原子 1 つが D 置換されたもの、両方の H 原子が D 置換された同位体種である。NH 伸縮振動バンドは以前 Yokoyama らによって測定されたもの[4]と同じで、IVR による複雑なバンド形状をしている。D 置換によるスペクトルの変化はほとんど見られなかった。今回新たに測定した ND 伸縮振動バンドは NH バンドに比べてかなり単純で、元々の強度を持っているピークが明らかである。そのピークの波数の差から ND-ND 体の 2

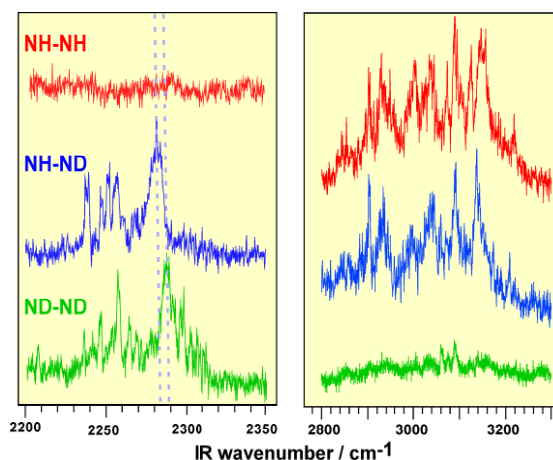


図 3. 7AI ノーマル型二量体の赤外スペクトル

つの等価な ND 伸縮振動準位間の相互作用がたかだか 5 cm^{-1} 程度であることが分かった。これらの結果は、対称型水素結合二量体における振動緩和が基本的に単量体ユニット内で進むために D 置換の効果が小さいことを意味している。ノーマル型二量体の NH, ND 伸縮, 互変異性型二量体の ND 伸縮振動バンドと比較すると、互変異性型二量体における NH 伸縮振動バンドの大きな変化は特異的な挙動であるといえる。7AI 二量体は互変異性型のみ GSDPT 反応を起こすことから、この大きな D 置換効果は GSDPT 反応の経路が開けたことによる振動ダイナミクスの変化を反映したものであると考えられる。

図 4 は DFT 計算で得られた PES である。これは $M_1 = M_2$ の対称伸縮振動と NN 間距離 (= 分子間距離) に対して最適化で得たエネルギーをプロットした等高線図である。図中の矢印は最小エネルギー経路を示している。互変異性型からノーマル型への GSDPT 反応では、二つの単量体ユニットが近づき、二つのプロトンが協奏的に反対側へ移動、その後再び分子間距離が離れノーマル型の安定な構造へ変化していくことが予想される。

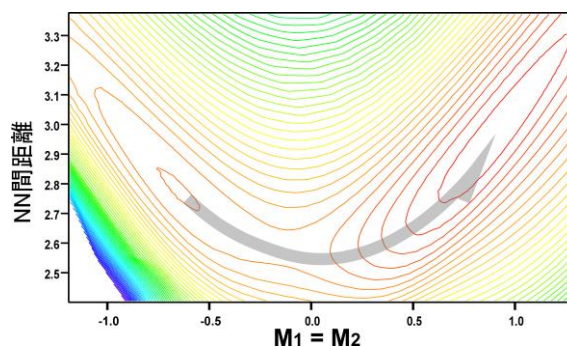


図 4. 対称伸縮振動方向の PES

本研究では赤外活性な逆対称伸縮振動について実験的に考察したが、対称伸縮振動ダイナミクスはより直接的に協奏的 DPT 反応を反映すると考えられるので、今後は PES を用いた振動準位計算や分散蛍光を用いた対称伸縮振動準位の測定を計画している。

【文献】

- [1] H. Ishikawa, *et al. J. Phys. Chem. A* **114**, 3199 (2010).
- [2] 中野, 富宅, 石川, 第 4 回分子科学討論会, 2P015 (2010);
高島, 中野, 藪口, 富宅, 石川, 第 5 回分子科学討論会, 4P007 (2011).
- [3] X. Yu, *et al. J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1006 (2011).
- [4] H. Yokoyama, *et al. J. Phys. Chem. A* **105**, 9366 (2001).