

孤立気相中における 7-アザインドール二量体の 励起状態ダブルプロトン移動の置換基効果

(九大院理¹, 九大先導研²) ○河本 裕介¹, Zhang Xuan¹, 迫田 憲治¹,
原 暁彦¹, 新名主 輝男², 関谷 博¹

【序論】

7-アザインドール二量体[7AI₂]は核酸塩基対のモデル分子として注目されており, この分子の励起状態ダブルプロトン移動(ESDPT)反応機構を解明するために様々な研究が行われている. しかしながら, 置換基の導入がESDPTに及ぼす効果についてはほとんど解明されていない. 本研究では 7AI₂の励起状態ポテンシャルの形状に関する新たな情報を得るために, 図1に示した 7AI₂置換体である 3-メチル-7-アザインドール二量体[3MAI₂]および 4-ジメチルアミノ-7-アザインドール二量体[4DAI₂]について調査を行い, 7AI₂のESDPTに対する置換基効果について検討した.

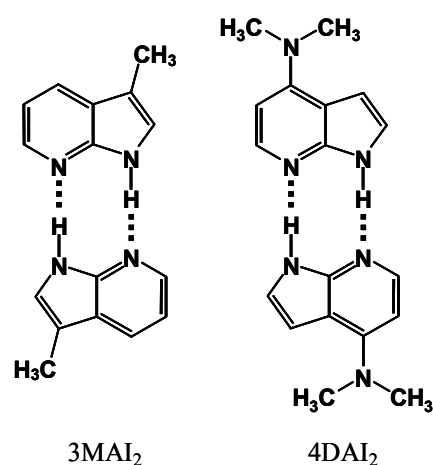


図1

【実験】

3MAIおよび 4DAIは合成によって得た. 試料をノズルハウジング内で加熱して気化させ, パルスノズルから噴出して超音速ジェット冷却した 3MAI₂-hhおよび 4DAI₂-hhを生成させ, S₁-S₀領域の蛍光励起(FE)スペクトルを測定した. さらにノズルハウジング内に重水を加えて1個のNH基の水素原子を重水素置換したhd体, および2個のNH基の水素原子を重水素置換したdd体を生成し, これらの二量体のFEスペクトルを測定した.

【結果と考察】

図2に示した 3MAI₂-hhのFEスペクトルには分子間変角振動(β_1, β_2), 分子間伸縮振動(σ)およびそれらの倍音, 結合音からなる振電構造が観測された. 3MAI₂-hhのFEスペクトルの振電構造および対応する振電バンドの幅は 7AI₂-hhと極めて類似している. 図3に重水素置換した 3MAI₂のFEスペクトルを示す. 3MAI₂-hdの振電バンドのバンド幅は対応する 3MAI₂-hhの振電バンドよりも狭く, 3MAI₂-ddのバンド幅はさらに狭くなっている. このことから, 3MAI₂のESDPTが 7AI₂と同様にトンネル機構によって生じることが示された. 以上の結果から, 7AIの3位へのメチル置換がESDPT

に与える影響は小さいが明らかとなった。一方、図4に示した4DAI₂-*hh*のFEスペクトルにも β_1, β_2, σ の基音およびこれらの振動の倍音、結合音からなる振電構造が観測されている。また、図5に示した重水素置換した4DAI₂のFEスペクトルでは、*hd*体からはESDPTが生じていることを示す可視蛍光が観測されたが、*hh*体比べて強度が非常に弱く、また、*dd*体からは紫外蛍光のみが観測された。この結果は、重水素置換によってESDPT速度が減少したためであり、4DAI₂のESDPTも7AI₂と同様にトンネル機構によって生じることが示された。ジメチルアミノ置換の影響として、4DAI₂のFEスペクトルの振電バンドの線幅が、対応する7AI₂の線幅と比べて著しく狭くなっている点が挙げられる。これは、ジメチルアミノ基を導入することによって4DAI₂のESDPT速度が減少していることを明瞭に示している。4DAIモノマーに対する4DAI₂-*hh*のS₁-S₀オリジンのレッドシフトは、7AIモノマーに対する7AI₂-*hh*のレッドシフトと比べて1192cm⁻¹ほど小さい。DFT計算から得られたS₀状態での分子間結合エネルギーは、4DAI₂-*hh*と7AI₂-*hh*で大きな差が無いことを考慮すると、S₁状態における分子間結合エネルギーは4DAI₂-*hh*の方が7AI₂-*hh*より小さいと考えられる。このことから、4DAI₂では、ジメチルアミノ基の電子的な効果によってS₁状態の分子間水素結合が弱められた結果、ESDPT座標に沿ったポテンシャル障壁が高くなり、ESDPT速度が減少すると考えられる。

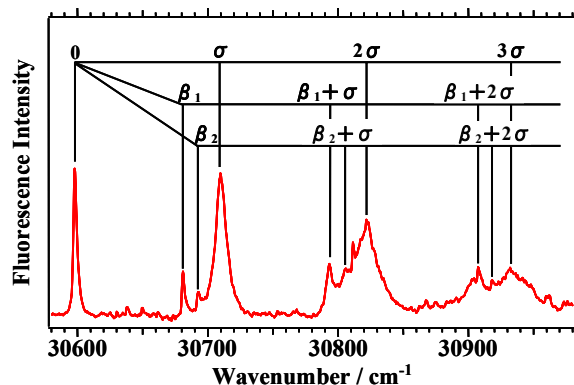


図2 3MAI₂-*hh*のFEスペクトル

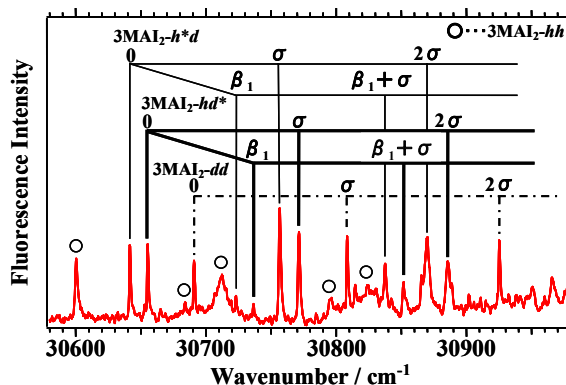


図3 重水素置換された3MAI₂のFEスペクトル

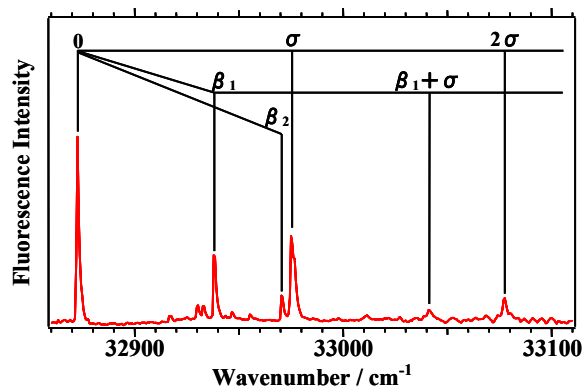


図4 4DAI₂-*hh*のFEスペクトル

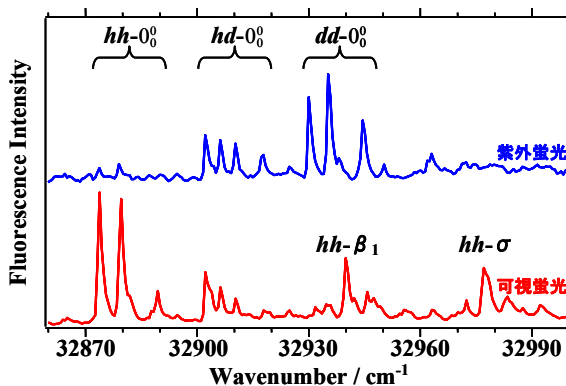


図5 重水素置換された4DAI₂のFEスペクトル