

2P047

## 7-アザスカトール水素結合錯体の電子・振動分光

(九大院理, 分子研\*, 九大機能研\*\*) ○三好理子, 井口佳哉\*, 西信之\*, 久保勲二\*\*, 森章\*\*, 大橋和彦, 関谷博

【序論】7-アザインドール (7AI) ダイマーは、 $S_1$  状態でダブルプロトン移動を起こすことが知られており、核酸塩基対のモデル分子として興味を持たれている。しかしながら、実際の核酸塩基にはメチル基やアミノ基などの置換基が存在する。これらの置換基が分子間水素結合とプロトン移動にどのような影響を及ぼすかについてほとんど解明されていない。そこで、本研究では、7AI の3位のHがメチル基に置換された7-アザスカトール (7AS) のモノマー及びダイマーについて、置換基の導入が分子間水素結合とダブルプロトン移動に及ぼす効果について検討した。

【実験】超音速ジェット中で、7AS と 7AS ダイマーを生成させ、蛍光励起 (LIF) 分光法及び IR-dip 分光法を適用することにより電子・振動スペクトルの測定を行った。電子スペクトル中のダイマーとモノマーのバンドを、共鳴多光子イオン化質量スペクトルの測定によって区別した。

【結果と考察】図1に7ASKのLIFスペクトルを示す。33 400~35 500  $\text{cm}^{-1}$ 領域に観測されているバンドを7ASモノマーの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。バンドオリジンは33 432  $\text{cm}^{-1}$ に観測された。さらに、31 600~32 000  $\text{cm}^{-1}$ に新たな遷移系列が観測された。31 675  $\text{cm}^{-1}$ のバンド (A) を励起した多光子イオン化スペクトルに、ダイマーイオンの信号が強く観測されたことから、バンド A をダイマーのバンドオリジンに帰属した。モノマーイオンとダイマーイオンの信号を検出することによって得られた IR-dip スペクトルをそれぞれ図2aと図2bに示す。7ASのNH振動は3521  $\text{cm}^{-1}$ に現れている。7ASダイマーのIRスペクトルには、3400  $\text{cm}^{-1}$ より低波数側にブロードなバンドが観測されている。これをダイマーのNH伸縮振動に帰属した。フリーのNH振動が観測されないことから、7ASダイマーは7AIダイマーと同様に2個の分子間水素結合の形成により、平面構造をとると考えられる。しかしながら、7ASダイマーを励起した場合には、ダブルプロトン移動の存在を示す著しくレッドシフトした蛍光成分が観測されなかった。

7ASダイマーのバンドオリジンはモノマーから1757  $\text{cm}^{-1}$ レッドシフトする。これは対応する7AIダイマーのレッドシフト値 (2349  $\text{cm}^{-1}$ ) に比べてかなり小さい。この結果は、メチル基の導入がダイマーの分子間水素結合を弱めるように作用していることを示唆している。そのため、ポテンシャル障壁が高くなり、プロトン移動が生じない。本研究より、インドール環へのメチル基の導入が、分子間水素結合とプロトン移動に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

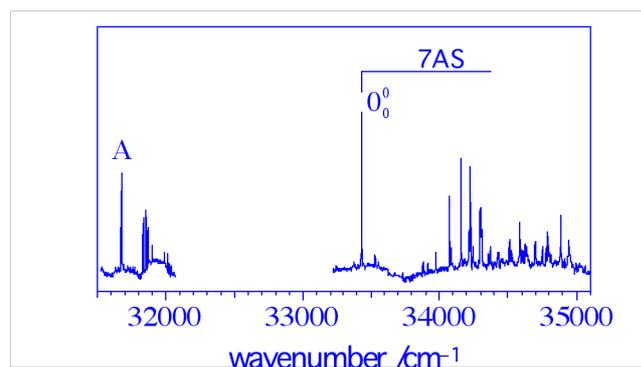


図1. 7ASKのLIFスペクトル

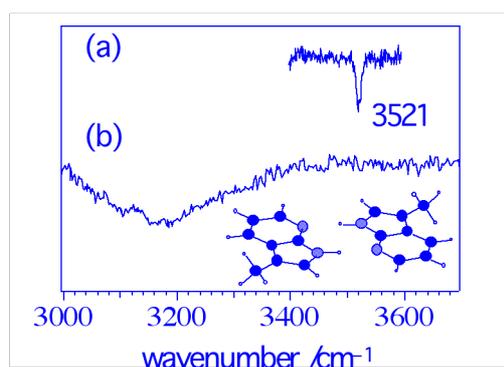


図2. IR-dipスペクトル  
(a) 7ASK (b) 7ASK ダイマー