

4P050

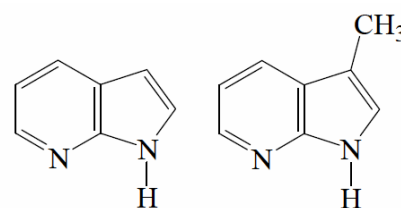
孤立気相中の 3—メチル—7—アザインドール二量体の
励起状態ダブルプロトン移動

—分子の対称性とエキシトン相互作用—

(九大院理、東大院総文¹、分子研²) 原 暁彦、○河本裕介、
三好理子、迫田憲治、大橋和彦、井口佳哉¹、西 信之²、関谷 博

【序】

7—アザインドール二量体 [(7AI)₂] は核酸塩基対のモデル分子として注目されている。この分子の励起状態ダブルプロトン移動(ESDPT)機構を解明するために、様々な研究が行われてきた。最近、当グループでは(7AI)₂ の重水素置換体のホールバーニング分光から、(7AI)₂ の ESDPT が 2 段階機構で生じることを示す実験的根拠に誤りがあることを示した¹⁾。7AI に置換基を導入すると、分子間水素結合強度が変化し、ESDPT ポテンシャルに影響を及ぼすことが予測されている。置換基効果を調査することによって ESDPT の機構について、新たな情報が得られることが期待される。凝縮相の 7AI 置換体の二量体の電子スペクトルには振動構造が観測されないため、ESDPT についての詳細な情報が得られない。今回、7AI の 3 位の H 原子をメチル置換した 3—メチル—7—アザインドールの二量体 [(3MAI)₂] の蛍光励起 (FE) スペクトルを観測し、ESDPT について検討した。



7AI

3MAI

【実験】

3MAI は合成によって得た。ノズルハウジング中に置いた試料を 80°C に加熱して蒸発させ、パルスノズルから噴出させた。3MAI の二量体 (3MAI)_{2-hh} および 1 個の NH 基の H 原子を重水素同位体置換した (3MAI)_{2-hd}、2 個の NH 基の H 原子を重水素置換した (3MAI)_{2-dd} の蛍光励起スペクトルを波長可変色素レーザーを用いて測定した。重水素置換体は、リザーバー中の重水が蒸発してノズルハウジング内の 3MAI の NH 基の H 原子と置換させることによって得られた。

【結果と考察】

図 1 に (3MAI)₂ の FE スペクトルを示した。このスペクトルは、Toshiba Y45 フィルターを用いて、励起波長より著しくレッドシフトした蛍光を選別して観測することによって測定された。図 1 の振動パターンは、(7AI)_{2-hh} の FE スペクトルに観測されているパターンと良く類似しており、(3MAI)_{2-hh} の S₁ ← S₀ 遷移に帰属した。(7AI)_{2-hh} の FE スペクトルには 2 分子間の伸縮振動と変角振動が観測される。図 1 にはオリジンよりも高波数側に 84、96、113 cm⁻¹ の 3 つの分子間振動が観測されている。DFT 計算にもとづいて、これらの振動を分子間変角

振動、 β_1 、 β_2 の基音、および分子間伸縮振動 σ の基音に帰属した。 σ を励起すると、プロトン移動が促進させられるために、バンド幅が著しく広がる。

図2に重水を加えた場合のFEスペクトルを示す。 $(3\text{MAI})_2\text{-hd}$ の振電バンドの幅は対応する $(3\text{MAI})_2\text{-hh}$ の振電バンドよりも狭く、 $(3\text{MAI})_2\text{-dd}$ のバンド幅は更に狭くなっており、ESDPTがトンネル機構によって生じていることを示している。 $(7\text{AI})_2\text{-hd}$ のスペクトルと同様に、 $(3\text{MAI})_2\text{-hd}$ には 13 cm^{-1} 離れた2つのオリジンが観測されているが、 $(3\text{MAI})_2\text{-dd}$ には1つのオリジンしか現われていない。この結果は、Frenkelタイプのエキシトン相互作用 (weak coupling limit) によって説明される²⁾。 $(3\text{MAI})_2\text{-hh}$ および $(3\text{MAI})_2\text{-dd}$ においては、励起が2つのモノマーユニットに非局在化しているが、 $(3\text{MAI})_2\text{-hd}$ においては、励起が 3MAI-h または 3MAI-d のどちらかに局在している。

メチル基の内部回転遷移は、FEスペクトルには現われていない。このことは、メチル基のコンフォメーションが光励起によってほとんど変化しないことを示唆している。DFT計算によると、 S_0 状態において、2個の CH_3 基の1個のH原子は、ピロール環の $\text{C}=\text{C}$ 結合方向に存在する。したがって、メチル基の最安定構造においては $(3\text{MAI})_2\text{-hh}$ と $(3\text{MAI})_2\text{-dd}$ は C_{2h} 対称、 $(3\text{MAI})_2\text{-hd}$ は C_s 対称となる。本研究において観測された $(3\text{MAI})_2$ のFEスペクトルは、 $(7\text{AI})_2$ のFEスペクトルと極めて類似している。その理由として、メチル基が導入されても二量体形成によって分子の対称性が変わらないこと、 $(3\text{MAI})_2$ の S_1 状態の分子間水素結合強度が $(7\text{AI})_2$ の水素結合強度にかなり近いために、 $(3\text{MAI})_2$ と $(7\text{AI})_2$ のESDPTポテンシャル曲面の形状がほとんど変わらないことがあげられる。

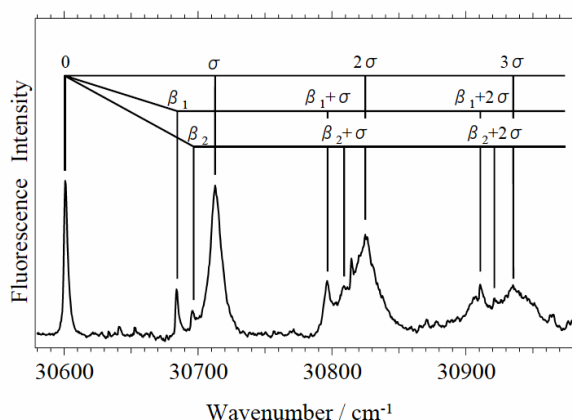


図1 $(3\text{MAI})_2\text{-hh}$ のFEスペクトル

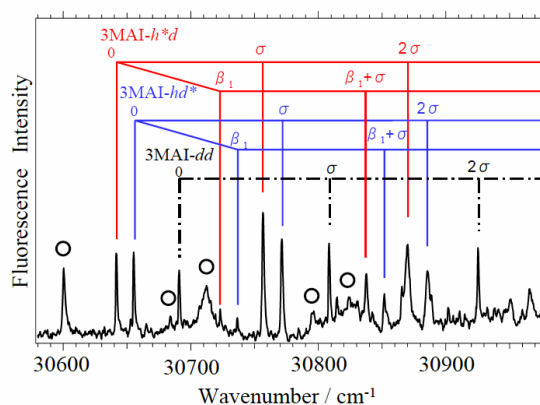


図2 $(3\text{MAI})_2\text{-hd, -dd}$ のFEスペクトル

- 1) K. Sakota, A. Hara, H. Sekiya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 32 (2004).
- 2) N. Kanamaru, *J. Mol. Spectrosc.* **225**, 55 (2004).