

ペンタ-2,4-ジエニミニウムの第一励起状態上における
hydrogen out-of-plane motion に関する理論的研究
(筑波大院数理物質科学) ○隅田 真人, 齋藤 一弥

【序論】レチナルプロトン化シッフ塩基 (RPSB) はロドプシン中の発色団である。11-*cis* RPSB から all-*trans* RPSB への光異性化は視覚の初期段階で重要な役割をはたすことが知られている (Scheme1)。ロドプシン中での RPSB の 11-*cis* → all-*trans* 光異性化の量子収率は 0.67 で、最初の基底状態上の生成物 (photorhodopsin) は 200 fs の間で生成される[1,2]。この超高速の RPSB の光異性化過程に関して、実験、理論の観点からさかんに研究されている。近年の量子化学計算の発展により、超高速で起こる RPSB の光反応は、非断熱遷移が高確率で起こる conical intersection (CI) の存在によって説明されている[3]。このとき、CI での構造は C11-C12 周りに約 70~90°程度ねじれた構造で CI に到達するとされている。近年、Kukura ら[4]は Femtosecond-stimulated Raman spectroscopy (FSRS) を用いてロドプシン中の 11-*cis* → all-*trans* RPSB の光異性化過程を解析し、第一励起状態 (S_1) 上では、C11-C12 に直接結合する水素の面外振動 (hydrogen out-of-plane motion; HOOP) によって、 S_1/S_0 CI に到達すると結論付けた。しかし、この結果を裏付ける計算は行われていない。

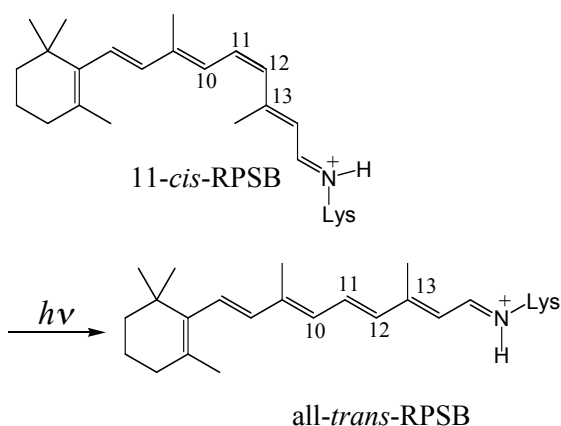
本研究では、11-*cis* → all-*trans* RPSB の光異性化反応過程に HOOP がどのような影響を与えるかを調べることを目的とした。そこで、RPSB のモデル系としてペンタ-2,4-ジエニミニウム (PDI, Scheme2) の HOOP に注目し、PDI の S_1 ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の計算を行った。

【計算】全ての計算は Gaussian 03 に含まれる CASSCF 法を用いて行った。active space は、PDI の π 電子全ての相関を考慮して、6 電子 6 軌道とした。基底関数には 6-31G* を用いた。

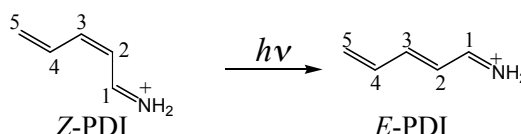
【結果】Z-PDI は S_1 状態へ励起後、即座に C2-C3 まわりの回転が起こるわけではなく、二重結合性の結合と単結合性の結合の交換 (bond alternation) がある程度起きてから、C2-C3 まわりの回転が起こる[3]。本研究では、 S_1 状態上で、結合の交換が完全に完了した平面緩和構造 Z-PDI* から計算を行った。Z-PDI* からの緩和経路は二つの二面角のゆがみが考えられる。一つは C1-C2-C3-C4 の二面角 (θ_1)。もう一つは H-C2-C3-H の二面角 (θ_2) である。 θ_1 と θ_2 の関数として S_1 PES をそれぞれ計算した。

Z-PDI* から始めて、 θ_1 の関数として計算した S_1/S_0 縮退空間を含める S_1 PES を計算した結果を図 1 に示す。図 1 の PES に沿った主要な二面角の変化を図 2 に示す。図 1 から、 $\theta_1 = 40^\circ$ で S_1/S_0 縮退空間に到達することがわかる。このとき、図 2 から $\theta_2 = 127.6^\circ$ であり、 $\theta_1 = 40^\circ$ に対して、HOOP を表す θ_2 は大きく平面からずれている。このこと

Scheme 1



Scheme 2



から、確かに、先行した HOOP の動きによって CI に到達可能であるということがわかる。

θ_1 の場合と同様に Z-PDI* から始めて、 θ_2 の関数として計算した S_1/S_0 縮退空間を含めた S_1 PES の結果を図 3 に示す。図 3 の PES に沿った主要な二面角の変化を図 4 に示す。図 3 と図 4 より、 $\theta_2 = 50^\circ$ で S_1/S_0 縮退空間に到達し、このとき $\theta_1 = 128.6^\circ$ である。つまり、 S_1 PES 上で、carbon out-of-plane motion (COOP) が HOOP よりも先行した場合、縮退空間に到達するためには $\theta_1 = 128.6^\circ$ 程回転しなくてはならない。

HOOP が先行した場合 (図 1) と、COOP が先行した場合 (図 3) を比較すると、どちらも同程度のねじれによって S_1/S_0 縮退空間に到達する (DP_{C40} での θ_2 の値: 127.6° , DP_{H50} での θ_1 の値: 128.6°)。しかし、炭素原子は水素原子より約 12 倍の質量をもつので、COOP が先行し、HOOP の動きが鈍い場合、つまり図 3 の経路の場合、 S_1 Z-PDI は S_1 状態上により長く留まると予想できる。

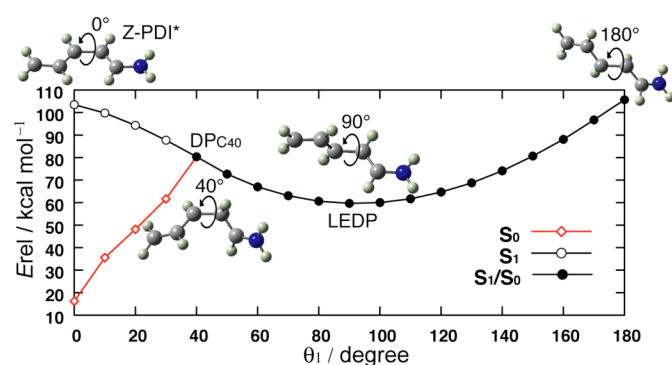


図 1, S_1/S_0 縮退空間 (●) を含めて, S_1 PES (○) を, θ_1 (C1-C2-C3-C4) の関数として計算した結果。

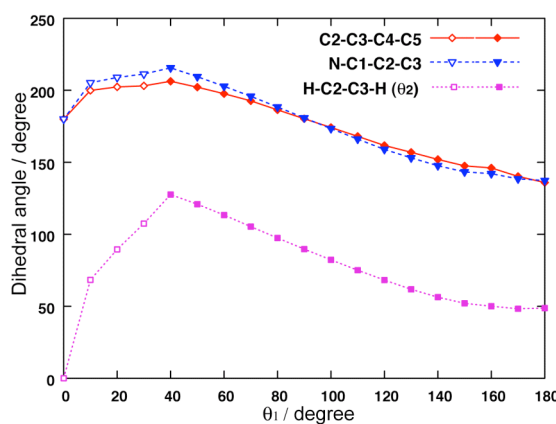


図 2, 図 1 の PES に沿った θ_1 以外の主要な二面角の変化。Filled symbol は縮退空間であることを示す。

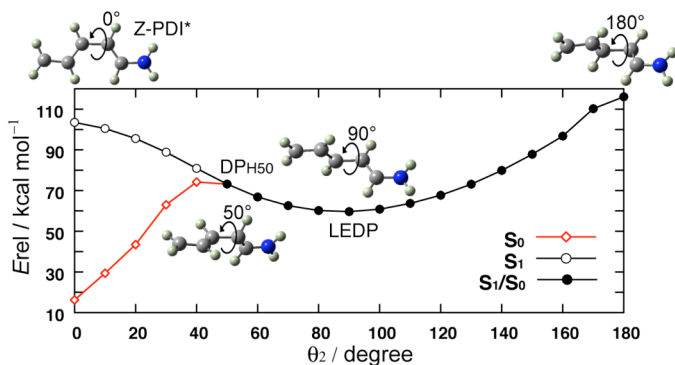


図 3, S_1/S_0 縮退空間 (●) を含めて, S_1 PES (○) を, θ_2 (H-C2-C3-H) の関数として計算した結果。

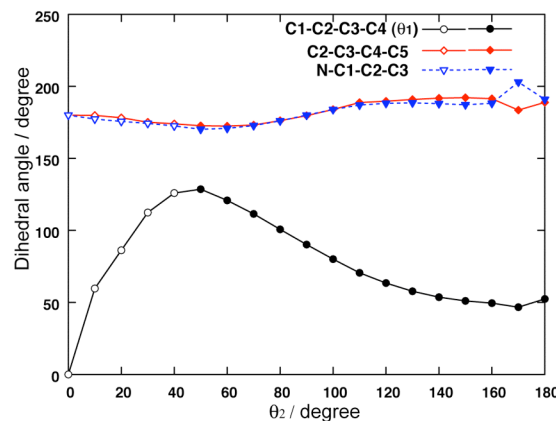


図 4, 図 3 の PES に沿った θ_2 以外の主要な二面角の変化。Filled symbol は縮退空間であることを示す。

- [1] H. Kandori, Y. Shichida, T. Yoshizawa, *Biochemistry Moscow* **66**, 1197 (2001).
- [2] J. Lugtenburg, R. Mathies, in: D.G. Stavenga, W.J. Grip, E.N. Pugh (Eds) *Handbook of biological physics* vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 55.
- [3] O. Weingart, A. Migani, M. Olivucci, M. A. Robb, V. Buss, P. Hunt, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4685 (2004).
- [4] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, R. A. Mathies, *Science*, **310**, 1006 (2005).