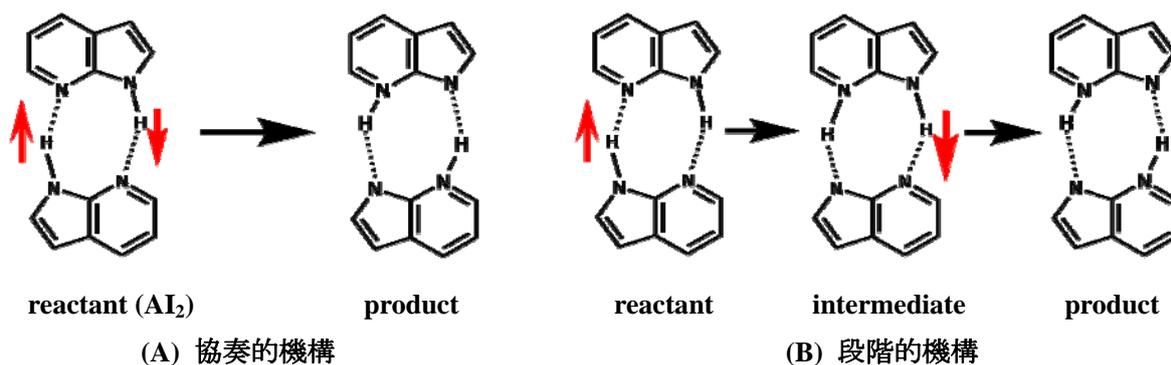


7-アザインドールの励起状態ダブルプロトン移動反応についての理論的研究

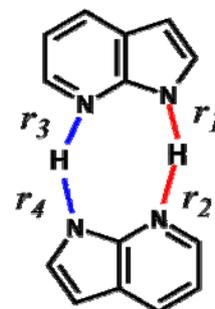
(京大院理) ○安藤耕平,加藤重樹

プロトン移動反応は化学や生物学において非常に重要な反応であり、古くから多くの研究がなされている。特に励起状態において複数のプロトンが関与するプロトン移動反応は現在でも盛んに研究されている反応の1つである。7-アザインドール二量体(7-azaindole dimer:AI₂)は励起状態(S₁)でダブルプロトン移動反応を起こることが知られており^{*1}、またこれはDNAの塩基対のモデルとして扱われていたため理論・実験ともに多くの研究結果が報告されている。そこで我々はAI₂に着目して励起状態プロトン移動反応についての研究を行った。この反応で最も注目されているのはその反応機構である。この反応機構については協奏的機構(A)と段階的機構(B)の2つが考えられているが、実際にどちらが真の機構であるかは長年にわたって議論の対象となっている。



最近の実験からは協奏的過程を支持する結果が得られている^{*2}が、理論的には未だに決定的な結論に至っていない。そこで本研究では理論的観点からこの機構を解明することを目的とした。これまでのこの反応についての理論的な研究は、安定構造や遷移状態などの特徴的な構造でのエネルギー計算の結果のみを基にしており、反応の間の構造での情報は考慮されていないものがほとんどであった。そこで本研究では、まず *ab initio*法を用いて電子ポテンシャル面の作成を行った。さらにその動的過程を調べるためのダイナミクス計算の前段階として全自由度でのポテンシャル関数の作成を行った。

まず右図のように反応座標を定義し、これについてのポテンシャル面を作成した。具体的には反応座標以外の自由度については CASSCF 法で安定構造を決定し、その構造で MRMP2 法を用いてエネルギー補正を行った。その結果が図1である。これにより CASSCF のレベルでは段階的機構が妥当と考えられるが、MRMP2 の結果では協奏的機構を支持する結果が得られた。



$$\begin{cases} s_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_1 - r_2) \\ s_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_4) \end{cases}$$

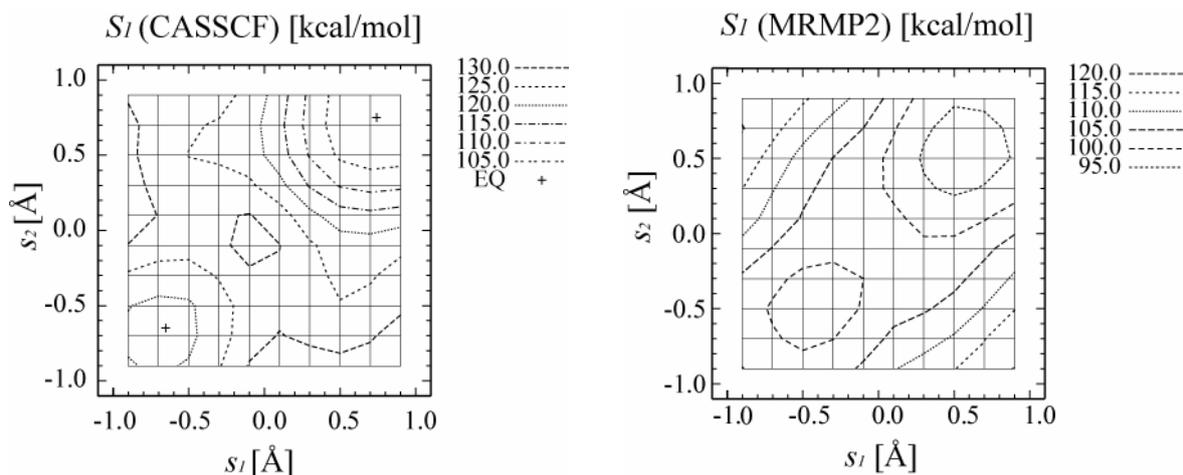


図 1:CASSCF,MRMP2 での s_1,s_2 についてのポテンシャル面

次に、このポテンシャル面を参照にして全自由度でのポテンシャル関数の作成を Empirical Valence Bond(EVB)法を用いて行った。EVB 法ではいくつかの結合状態を基底にとり、その重ね合わせで真の状態を記述できると仮定する。ここでは反応物(1)と生成物(2)を基底として

$$\Psi = C_1 \Phi_1 + C_2 \Phi_2$$

と表し、永年行列式

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \quad V_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$$

を解くことで真の状態のエネルギーを計算した。この方法の最大の特徴はこれらの行列要素を容易に計算できる点である。本研究では、対角項は分子力場を用いて計算し、非対角項は前述の *ab initio* 計算の結果から見積もった。これにより得られたポテンシャル面が図2である。

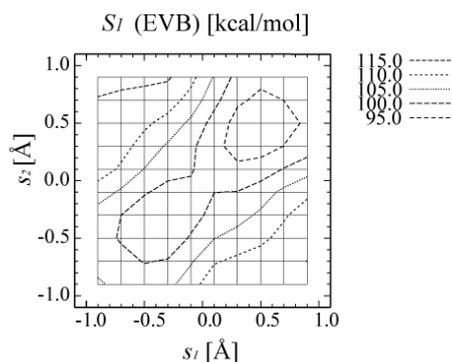


図 2:EVB法での s_1,s_2 についてのポテンシャル面

当日は、*ab initio* 計算の結果についてより詳細な解析と、EVB 法での計算内容の詳細と結果の評価について発表する予定である。

参考文献

1. C.A.Taylor,M.A.El-Bayoumi,M.Kasha *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* **63**,253 (1969)
2. H.Sekiya,K.Sakota *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **79**,373 (2006)
3. A.Warshel,R.M.Weiss *J.Am.Chem.Soc.* **102**,6218 (1980)