

# 1P060 7-アザインドール二量体の二重水素原子移動過程のダイナミクス

(新潟大理\*、九大情報基盤センタ\*\*) ○徳江郁雄\*、南部伸孝\*\*

**【序】** 生体機能における膜タンパクの構造そして機能を解明するためには、情報伝達のメカニズムつまりエネルギー移動や連鎖水素(あるいはプロトン)移動過程を分子レベルで明らかにする必要がある。このため、生体タンパク機能のモデル化合物である最小塩基対分子7-azaindole dimer (7AI2)を対象として、励起状態の二重水素原子移動過程について実験的・理論的な研究が数多く報告されている。この反応では、(1) プロトン移動か水素原子移動か、(2) 反応機構が協奏的なのか段階的なのかについて、長年にわたって議論されてきた。最近の傾向としては協奏的過程を支持する実験結果が優勢であるが[1]、理論的にはまだ決定的な結果が得られていない。そこで、本研究では、二重水素原子移動の機構を理論計算に基づいて解明するために、励起状態を含めた構造最適化とポテンシャルエネルギーを決定して、そのエネルギー曲面上(PES)でのエネルギー移動過程を解明することを目的とし、光吸収過程からケイ光過程までのシミュレーションを行う。今回はその初めとして、各状態の構造最適化を行った。

**【計算手法】** MOLPRO2006.1プログラムを使用し、7AI2のNormal体(N)とその異性体であるTautomer(T)について、予備的計算には基底関数にmidi-bangを用いて、 $C_{2v}$ 対称性の下でポテンシャルエネルギーをそれぞれ求めた。水素移動に関与すると考えられる合計6個の電子状態(A'状態を3個、A''状態を3個)を等価に記述する分子軌道を決定するため、多配置参照SCF計算(MCSCF)を行った。得られたMOを用い、多配置参照における二次の摂動展開法(MSPT2)を基に、A'状態の2個(X<sup>1</sup>A', 2<sup>-1</sup>A')とA''状態の2個(1<sup>-1</sup>A'', 2<sup>-1</sup>A'')について、それぞれの最安定構造を探索した。活性空間(Active Space)として $\pi$ 軌道をすべて考慮すると20軌道20電子となるが、計算コスト的に不可能であるため、A'は4軌道4電子、A''は6軌道8電子を試みた(44-68と省略)。さらに、活性空間はA''は9軌道10電子まで増やし、一方、基底関数には cc-pVDZを用いた。

**【結果と考察】** midi-bang(44-68)で得られた最適化構造の一部分と基底状態からのエネルギー差を表に示す。

	Normal			Tautomer		
	X <sup>1</sup> A'	2 <sup>-1</sup> A'	1 <sup>-1</sup> A''	X <sup>1</sup> A'	2 <sup>-1</sup> A'	1 <sup>-1</sup> A''
$\Delta E/eV$	Ref.	5.73	5.98	1.97	5.60	7.02
$r(N-H)$	102.1	102.8	100.5	187.8	197.4	271.8
/pm	102.0	102.4	101.8	187.4	200.5	201.2
$r(N\cdots H)$	201.4	193.5	257.8	103.5	102.1	100.9
/pm	202.3	195.5	203.7	103.6	102.3	101.6

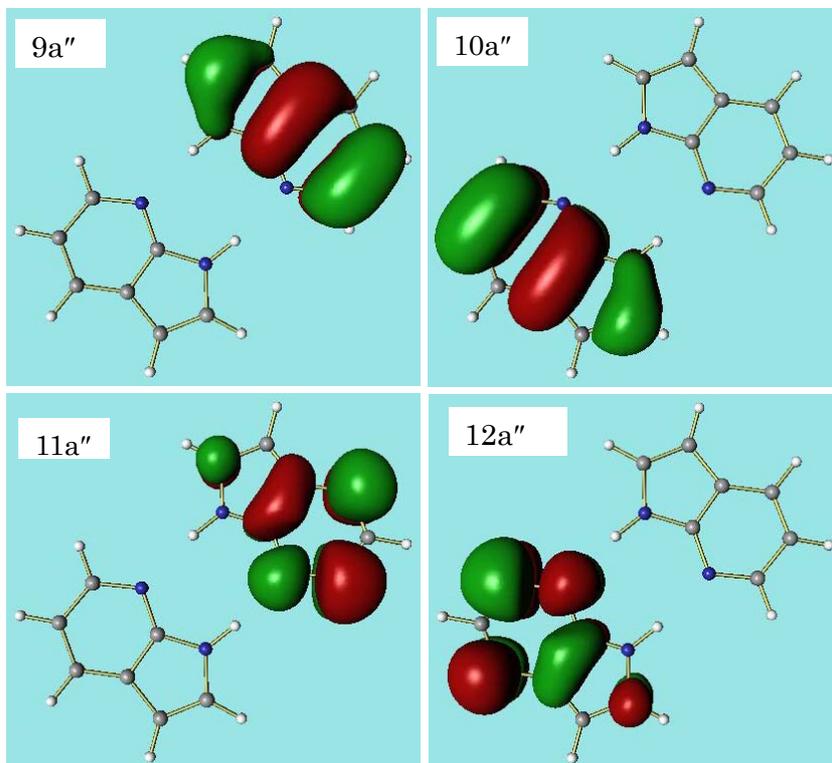
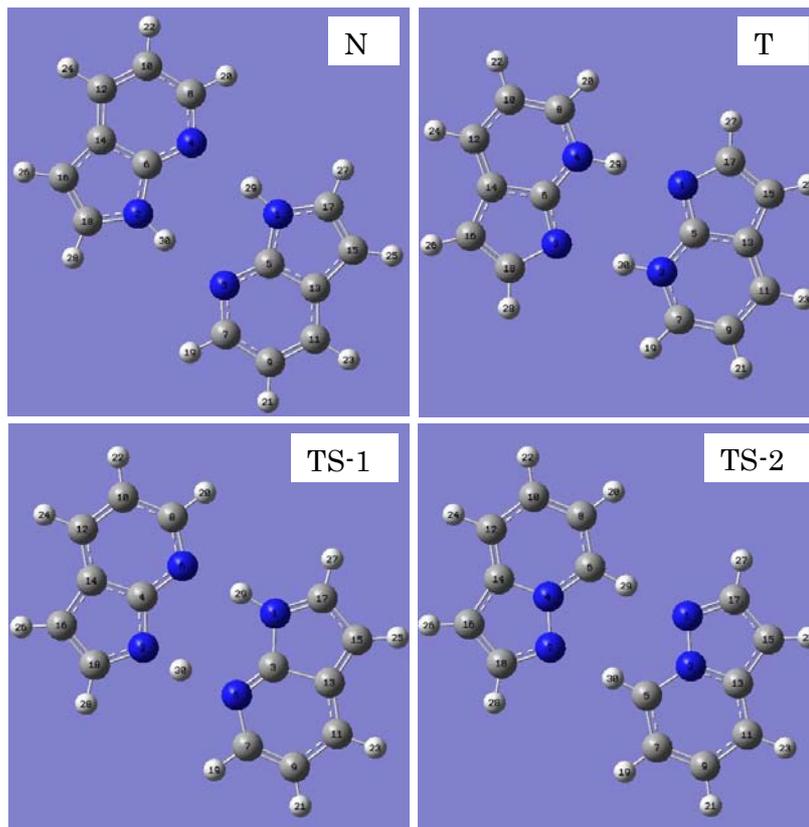
ここで $r(N-H)$ と $r(N\cdots H)$ はそれぞれN体でのNH結合距離とN $\cdots$ H水素結合距離を示す。他の状態もそれに対応する原子間距離を示している。X<sup>1</sup>A', 2<sup>-1</sup>A'はN、Tともに $C_{2v}$ 対称性を保存しているのに対して、1<sup>-1</sup>A''は非対称形をしている。 $C_{2v}$ 対称性を保存した計算結果では、第1励起状態である1<sup>1</sup>B<sub>u</sub>のMSPT2垂直励起エネルギーはN、Tでそれぞれ3.91, 2.81 eVと報告されている[2]が、本計算ではcc-pVDZ/(44-88)の計算でも5.87, 4.41 eV とそれほど下がってきていない。これらの不-

致については検討中である。ここで、右図に $X^1A'$ 状態の最適化構造と遷移状態(TS-1, 左下)を示す。遷移状態の構造最適化はN体を初期値としているが、MSPT2/midi-bang(44-68)レベルでは段階的機構を示唆する。一方、第1励起状態の遷移状態(TS-2)は右下に示すように $C_{2h}$ 対称性に近く、協奏的と段階的のどちらも判定できない。

下図にN体の基底状態のMO( $9a''$ ,  $10a''$ ,  $11a''$ ,  $12a''$ )を示す。N体の $X^1A'$ から $2^1A'$ への励起は $10a''$  (HOMO)→ $11a''$  (LUMO)遷移、 $3^1A'$ (第2励起状態)への励起は $9a''$ → $12a''$ 遷移であり、それぞれ1電子励起の電荷移動型である。 $X^1A'$ → $2^1A'$ 、 $X^1A'$ → $3^1A'$ 遷移の遷移

双極子モーメントの計算値はそれぞれ1.01, 5.93 Debyeであり、励起状態としては $X^1A'$ → $3^1A'$ 遷移が主である。

現在、活性空間と基底関数を上げて、各平衡状態と遷移状態について最適化構造の計算を行っている。また、計算量の負担を軽くするため $C_{2h}$ 対称性の下での計算を行っている。これらについては当日述べる。



【文献】

- [1] H. Sekiya and K. Sakota, *Bull.Chem.Soc. Jpn.* **79**, 373, (2006).
- [2] L. A.-Andres et.al. *Int. J. Quantum Chem.* **84**, 181 (2001).