

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反応における

反応ダイナミクスの理論的研究

(京大院理) ○安藤 耕平, 加藤 重樹

プロトン移動反応は非常に多くの系で見られる、基礎的かつ重要な反応である。そのため、その機構を明らかにするためにこれまで理論・実験ともに多くの研究が行われてきた。近年は特に励起状態でのプロトン移動反応に関する研究が盛んに行われている。本研究でも励起状態でのプロトン移動反応を扱い、具体的な例として7-アザインドール二量体の励起状態におけるプロトン移動反応を取り上げた。

7-アザインドールは2つの水素結合によって二量体を形成し(図 1)、その水素結合に関与していた2つのプロトンが第一電子励起状態において互いに他方の単量体に移動することが知られている。この反応に関してはこれまで多くの研究報告がなされているが、特に注目されてきたのはその反応機構である。これまでこの系に関しては2つの反応機構が提案されてきた。1つは2つのプロトンが同時に移動する協奏的機構であり、もう1つは始めに1つのプロトンのみが移動して反応中間体を形成し、その後にもう一方のプロトンが移動する段階的機構である。現在では実験的には非常に詳細な解析がなされている^{1,2,3}が、理論的には未だに決定的な結論に至っていない。また実験的にはプロトン移動の際のトンネル効果の影響が指摘されていた⁴が、それに関する理論的研究も少ない。そこで本研究ではこの反応のダイナミクスを理論化学的に解析すること目的として研究を行った。

まず、第一段階として、*ab initio*法によってポテンシャルエネルギー面を作成した。具体的な手順としては、反応座標を図1の r_1, \dots, r_4 を用いて

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

と設定し、この反応座標以外の自由度はCASSCF法で安定構造を決定し、MRMP2法によってエネルギーを計算した。その結果が図2である。この結果から、反応経路は前述したような反応中間体に相当する領域を通らないことがわかる。これより、この反応は協奏的に進行すると考えられる。

次の段階として、この情報を基にダイナミクス計算を行うためのポテンシャル関数の作成を行った。この系のサイズでは反応中の各原子の運動を記述するのに十分な情報を*ab initio*計算で得るのは困難なので、Empirical Valence Bond (EVB) 法⁴を基に全自由度についてのポテンシャル関数を作成した。図3にその結果として得られたポテンシャル関数を用いて計算したポテンシャルエネルギー面を示した。これより既に得られているMRMP2法によるポテンシャルエネルギー面の特徴を再現で

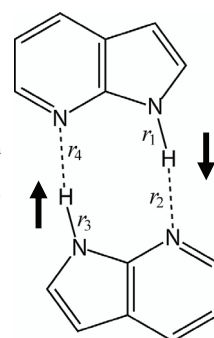


図1: 7-アザインドール二量体

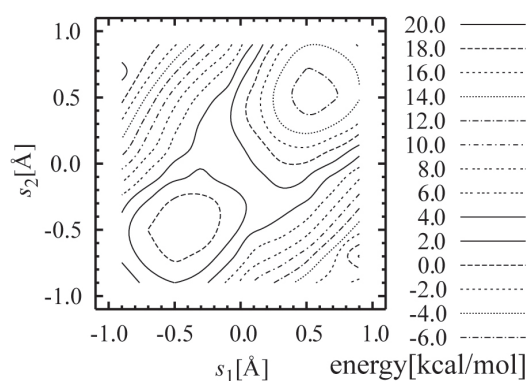


図2: MRMP2でのポテンシャルエネルギー面

きていることが分かり、ダイナミクス計算に十分適用できると考えられる。

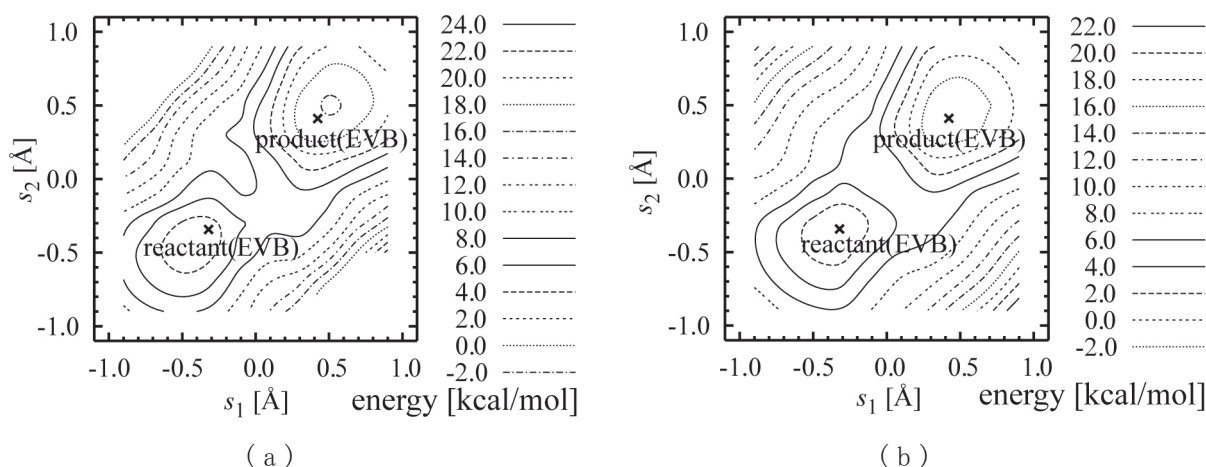


図 3:(a) 図 2 と同じ構造(CASSCF で決定した構造)でのポテンシャルエネルギー面

(b) 得られたポテンシャル関数を用いて s_1, s_2 以外を最適化した構造でのポテンシャルエネルギー面

次にダイナミクス解析の初期段階として、実験的に言われているトンネル効果について検証した。具体的には、図 3(b)の2次元ポテンシャル面での量子的振動準位とその固有波動関数を計算した。図 4 に示したのは、反応系の最低振動準位の固有関数である。これから生成系の領域にも振幅があることが確認できる。よって、この反応にはトンネル効果の影響があることが定性的には示すことが出来た。

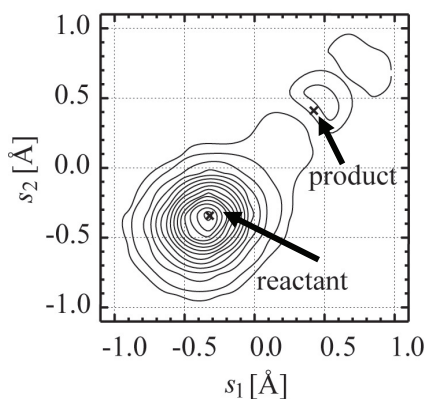


図 4: 図 3(b)の 2 次元ポテンシャルエネルギー面における振動波動関数。ここに示したのは反応系の最低振動準位のもの。

【謝辞】

本研究は文部科学省の京都大学グローバル COE プログラム「物質化学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」(No.B-024)より助成を受けました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] H.Sekiya,K.Sakota *J.Photochem.Photobio.C:Photochem.Rev.* **9**, 81 (2008)
- [2] S.Takeuchi,T.Tahara *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* **104**, 5285 (2007)
- [3] O-H.Kwon,A.H.Zewail, *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.A.* **104**, 8703 (2007)
- [4] A.Warshel,R.M.Weiss *J.Am.Chem.Soc.* **102**, 6218 (1980)