

## 4P134

### 7-Azaindole(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2-3</sub> 及び(H<sub>2</sub>O)<sub>2-3</sub> のプロトン/水素原子移動反応

#### に関する理論的研究

(九大院・理)○中垣雅之 木村賢二 井上尚美 迫田憲治 関谷博 中野晴之

#### 【序】

近年、生体分子間や水分子との間に形成される水素結合の役割が注目されている。なかでも、水素結合ネットワークを介した多重プロトンリレーは、生体分子の機能発現において重要な役割を果たしていることが指摘されている。多重プロトンリレーのダイナミクスを分子レベルで解明するためには、単純なモデル系での理論的研究や分光学的研究が有用である。

7-アザインドール(7AI)溶媒和クラスターは、励起状態で多重プロトンリレーが生じる系(図 1)として、主に凝縮相において多くの研究が行われてきた。孤立気相系においては、共同研究者の Sakota らにより、7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2-3</sub> や 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> において、励起状態多重プロトンリレーにより生じた tautomer からの蛍光が実験的に観測された [1]。

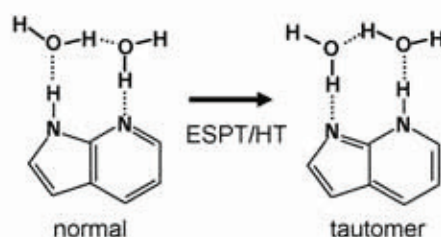


図 1 7AI の ESPT 反応

溶媒を介した励起状態多重プロトンリレーの反応過程として、 $\pi-\pi^*$ 状態のみで反応が生じるプロトン移動反応(ESPT)と、溶媒分子に局在化した $\sigma^*$ 軌道への励起である、 $\pi-\sigma^*$ 状態を経由して反応が進行する水素原子移動反応(ESHT)が考えられる。発表者は過去に CIS 法を用いて、それぞれの反応過程の障壁の高さを求めた。その結果得られた反応障壁の高さは ESPT 及び ESHT 2つの反応過程で同程度であり、いずれかの反応を支持するものではなかった[2]。

近年、normal 構造における最低励起状態は、7AI 単体では L<sub>b</sub> 状態であるが、7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>1-2</sub> では L<sub>a</sub> 状態であることが報告されている[3]。発表者らは 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1-3</sub> に関して、CASSCF/CASPT2 法により、溶媒の付加に伴う L<sub>a</sub> 状態の安定化を求めた。また、実験結果と合わせ 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> の ESPT/HT の反応始状態の励起状態は L<sub>a</sub> 状態であると結論した[4]。しかしながら、これまでの計算結果では、反応経路の決定や 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> と 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> の ESPT/HT 反応性の違いなどは説明できていない。そこで本研究では、高精度計算により 7AI 溶媒和クラスターの ESPT/HT 反応過程の障壁の高さを求め、各反応経路の再評価を行う。また、溶媒の種類・数の違いが ESPT/HT 反応に与える影響に関して理論的な知見を得ることを目的とする。

#### 【計算内容】

7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2-3</sub> 及び 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2-3</sub> について、S<sub>1</sub> 状態の各安定構造及び遷移状態の構造最適化を CASSCF 法で行い、得られた構造を用いて CASPT2 法によるエネルギー計算を行った。active 空間には、 $\pi-\pi^*$ 状態の計算には 5つの $\pi$ 軌道と 4つの $\pi^*$ 軌道を用い、 $\pi-\sigma^*$ 状態の計算にはさらに 1つの $\sigma^*$ 軌道を加えた。基底関数は 6-31++G\*\*及び aug-cc-pVDZ を用いた。振動数計算は CASSCF/6-31++G\*\*で行った。

### 【結果と考察】

7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> 及び 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の S<sub>1</sub> 状態の安定構造の相対エネルギーを表 1 に示す. int1,int2 は  $\pi$ - $\sigma$ \* 状態のポテンシャル曲線上で得られた各溶媒分子に水素原子が移動した中間体である. tautomer の安定性に関しては, 計算法及び水とメタノールの違いで大きな差異は見られなかったが,  $\pi$ - $\sigma$ \* 状態中間体については結果に大きな違いが見られた. 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> において int1 の normal 構造に対する相対エネルギーは CIS 法では 17.1 kcal mol<sup>-1</sup> であるのに対して, CASPT2 法では 31.5 kcal mol<sup>-1</sup> と非常に高い値になっている. これは電子相関を考慮することにより  $\pi$ - $\pi$ \* 状態と  $\pi$ - $\sigma$ \* 状態の相対的な位置関係がより正確に求められたことによると考えられる. また, 水とメタノールの違いも CIS 法より顕著に表れている.

CASPT2 法で得られた 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の ESPT の遷移状態の障壁の高さは 13.5 kcal mol<sup>-1</sup> であり,  $\pi$ - $\sigma$ \* 状態の中間体よりもかなり低い位置に存在する. このことから 7AI(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub> 及び 7AI(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の多重プロトンリレーは ESPT 反応として  $\pi$ - $\pi$ \* 状態のポテンシャル上で進行していると考えられる.

溶媒数による違いや各安定構造をつなぐ遷移状態に関して現在検討中である.

表 1 S<sub>1</sub> 状態の構造異性体の相対エネルギー(kcal mol<sup>-1</sup>)

		normal	int1( $\pi$ - $\sigma$ *)	int2( $\pi$ - $\sigma$ *)	tautomer
7AI(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	CIS	0.0	17.1	18.6	-16.0
	CASPT2	0.0	31.5	31.1	-17.8
7AI(CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	CIS	0.0	20.4	22.3	-15.9
	CASPT2	0.0	38.8	39.0	-17.1

### 【参考文献】

- [1] K. Sakota, et al., J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 4596.
- [2] K. Sakota, et al., Chem. Phys. Lett. 2007, 435, 1, 中垣他, 分子構造総合討論会 2005, 3P097.
- [3] Y. N. Svartsov and M. Schmitt, J. Chem. Phys. 2008, 128, 214310, T. B. C. Vu, et al., J. Chem. Phys. 2008, 128, 214311.
- [3] 井上他, 分子科学討論会 2008, 4P024.