

## 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量子動力学法を用いた解析

(京大院・理) ○安藤耕平, 加藤重樹

プロトン移動反応は化学反応の中でも基礎的かつ重要な反応で、これを理解するのは様々な化学的な過程を理解する上で非常に重要である。これに関する研究はこれまで数多く行われているが、近年では特に励起状態でのプロトン移動反応が注目されている。例えば、DNA 塩基対で起こるものなどはその代表例である。本研究では、具体的な例として 7-アザインドール二量体を取り上げて、その励起状態でのプロトン移動反応を扱った。

7-アザインドール二量体は、2つの単量体が2つの水素結合でつながっており(図 1)、第一電子励起状態においてこの水素結合を構成している2つプロトンが互いに他方の単量体に移動することが知られている。この反応において最も注目されているのはその反応機構である。これまでに2つの反応機構が提案されており、1つは2つのプロトンが同時に移動する協奏的(*concerted*)機構、もう1つは1つのプロトンが完全に移動して反応中間体を形成した後にもう1つのプロトンが移動する段階的(*stepwise*)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<sup>1,2,3</sup>が、理論的には決定的な結論に至っていない。またプロトン移動のダイナミクスに関する理論的研究も非常に少ない。そこで本研究ではこの反応での反応ダイナミクスの解析を目的として研究を行った。具体的には、*ab initio* 法を用いて反応座標についてのポテンシャルエネルギー面を作成し、その情報を基に全自由度に関するポテンシャルエネルギー関数を構築し、それを用いダイナミクス計算により反応速度定数の見積もりを行った。この反応はプロトンの運動が中心的になるので量子効果を考慮する必要があり、ダイナミクスには量子動力学計算を用いた。以下では概略を述べる。

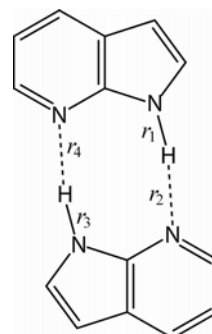


図1: 7-アザインドール二量体

*ab initio* 法によるポテンシャルエネルギー面の作成では、反応座標を図 1 の  $r_1, \dots, r_4$  を用いて

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

と定義し、この反応座標以外の自由度は CASSCF 法で構造最適化を行うことで決定し、それらの構造について MRMP 法でエネルギーを計算した。ここで得られたポテンシャル面(図2)には反応中間体に相当する構造がなかったため、この結果からはこの反応は協奏的機構で起こると考えられる。

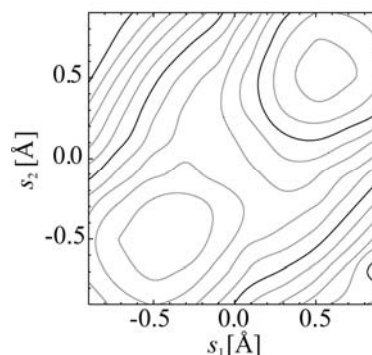


図2: MRMP でのポテンシャルエネルギー面

次に、ポテンシャル関数の作成については、それに用いる参照データを全て *ab initio* 法で得るのは困難なので、Empirical Valence Bond (EVB) 法<sup>4</sup>の概念を用いて行った。これにより得られたポテンシャル関数を用いて、*ab initio* 法の時と同様に反応座標 ( $s_1, s_2$ ) 以外は構造最適化した反応座標 ( $s_1, s_2$ ) についてのポテンシャル面を描くと図 3(a)のようになる。この結果

よりEVBポテンシャル関数はMRMPのポテンシャル面の定性的特徴を再現できていることがわかる。

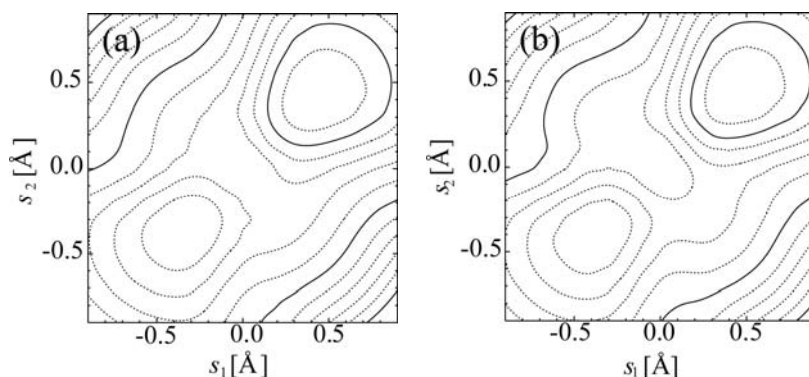


図 3: (a) EVB ポテンシャル関数で $(s_1, s_2)$ 以外を最適化したポテンシャル面

(b) (a)に $(s_1, s_2)$ 以外の自由度での零点エネルギーを加えたポテンシャル面

次に EVB 法を用いて得られたポテンシャル関数を用いてダイナミクス計算を行った。ここでは、反応座標  $(s_1, s_2)$  の 2 次元についての波束の時間発展を計算することで、反応物の存在確率の時間変化を計算した。この際に、 $(s_1, s_2)$  以外の 82 自由度の効果については、reaction surface Hamiltonian モデル<sup>5</sup>を用いて零点エネルギーとして図 3(a)の結果にさらに加えた。この結果の実効ポテンシャルエネルギー面が図 3(b)である。またダイナミクス計算は、同位体効果を調べるために、2つの移動するプロトンについてそれぞれを重水素置換した、4つの同位体異性体(HH,HD,DH,DD)について行った。その結果が図4である。これから各同位体異性体についての反応速度を見積もると HH については実験と同じオーダーの結果が得られたが、DD については実験の結果を再現できなかった。これは反応座標に設定した  $(s_1, s_2)$ 以外にも反応に強く影響する自由度があるためと考えられる。

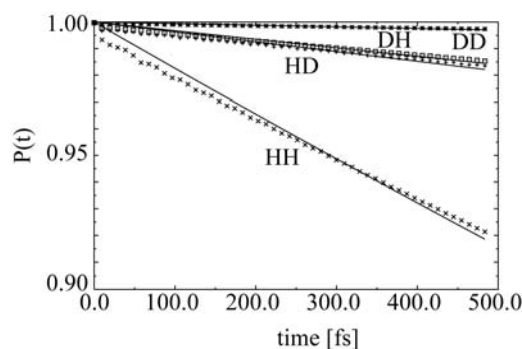


図 4: 各同位体異性体での反応物の存在確率の時間変化

#### 【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)
- [5] T. Carrington, Jr., W. H. Miller *J. Chem. Phys.* **84**, 4364 (1986)