

7-アザインドール-水錯体の  $S_1$  状態における多重水素移動反応の理論的研究

(名工大院・工) ○藤澤佑紀、志田典弘

Theoretical study of multiple proton transfer of the 7-Azaindole  $\cdot$ H<sub>2</sub>O complex in the  $S_1$  state  
(Nagoya Institute of Technology) ○Yuki Fujisawa, Norihiro Shida

【序】水素移動反応は化学反応の中でも最も基礎的な反応の一つであり、特に電子励起状態における反応は生体内で重要な役割を果たすことから注目を集めている。中でも7-アザインドール分子(7-AI)は、酸塩基の両性質を併せ持つ生体分子モデルとして理論・実験の両面から広く研究されてきた。7-AIは $S_1$ 状態において、N原子上の水素の移動による異性化(Normal→Tautomer)が起きる(図1)。この異性化反応は、7-AIが他の分子と環状の水素結合ネットワークを形成することで反応障壁が減少し、促進される。7-AIを用いた多重水素移動反応解析の代表的なモデルには、DNA塩基対モデルの7-AI二量体や、プロトン性溶媒との錯体が提案されてきた。本研究では、7-AIに水分子が1つ付加した7-AI-H<sub>2</sub>Oの $S_1$ 状態における二重水素移動反応に着目し、量子力学的計算による理論的側面からの反応メカニズムの解析を行った。

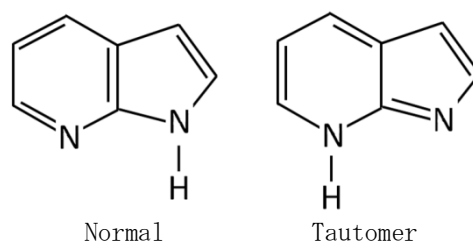


図1. 7-AIの異性体

7-AI-H<sub>2</sub>Oの二重水素移動反応のメカニズムは、過去の第一原理分子動力学法による解析から、先に水分子の水素が大きく動き、7-AI-H<sup>δ+</sup>⋯OH<sup>δ-</sup>様の中間構造を経て、五員環N上の水素が大きく動く、協奏的かつ非同期的な反応であると報告されている<sup>(1)</sup>。一方、最小エネルギー経路(MEP)上の解析では、逆に、先に五員環N上の水素が大きく動き、7-AI<sup>δ-</sup>⋯H<sub>2</sub>O-H<sup>δ+</sup>様の中間構造を経て、水分子の水素が大きく動く、非同期的な反応であると報告されている<sup>(2)</sup>。水素移動反応ではトンネル効果や反応の多次元効果といった量子効果の影響から、複数のポスト反応経路の存在を考えると、それらの量子論的な確率過程が重要な意味を持つ。そこで本研究では、この分子系の二重水素移動反応を、多次元の反応曲面を定義し、高精度の*ab initio*計算を含む時間依存の波束のダイナミクスを調べることで反応メカニズムの解析を行った。

【計算方法】反応曲面の反応座標に、以下の $q_1 \sim q_3$ の3つの対称座標を定義した。 $q_1$ は2つの水素の運動の総和、 $q_2$ は分子間伸縮運動の総和、 $q_3$ は2つの水素の非同期的な運動の成分を表す。他の自由度については、エネルギーが最低になるよう最適化し、最小エネルギー曲面として反応曲面を定義した。

$$q_1 = (r_1 - r_2) + (r_3 - r_4) \quad (1. a)$$

$$q_2 = (r_1 + r_2) + (r_3 + r_4) \quad (1. b)$$

$$q_3 = (r_1 - r_2) - (r_3 - r_4) \quad (1. c)$$

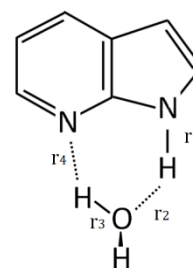


図2. 反応座標

反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面(PES)は、以下の方法で作成した。まず、CIS/6-31G(分極関数:N-H=0)による制限付き構造最適化を独立な1200点で行い、反応曲面を定めた。次にその各点でMRMP2//CASSCF(10,9)/6-31G(d,p)による動的電子相関補正を加え、 $\pi-\pi^*$ 状態のPESを求めた。量子力学的計算では、まずMCSCF法的な基底関数展開法により反応曲面Hamiltonianの8000個の定常解を求め、擬似的な完全系を得た。次に、時間依存の波束は、これらの定常解で展開することで解析的に求めた。

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, t) = \sum C_n \psi_n(q_1, q_2, q_3) \exp\left(-\frac{iE_n}{\hbar} t\right) \quad (2)$$

【結果】 PES 上の定常点の構造とエネルギーは表 1 のようになった。特に、遷移状態(TS)と反応物(Reactant)のエネルギー差で定義される反応障壁は 3.87 kcal/mol となり、水素移動が十分に起こりうる値となった。図 3 は、 $q_1$  対  $q_3$  の部分空間で PES を切り出し、等高線状に表したものであり、対称座標が複雑に関係し合っていることが分かる。

表 1. 定常点 (PES 上) の対称座標:  $q_1 \sim q_3$  (a. u.)  
および相対エネルギー:  $\Delta E$  (kcal/mol)

定常点	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$\Delta E$
Reactant	-3.476	11.145	0.065	0
TS	-0.629	9.608	0.515	3.87
Product	4.512	12.081	0.112	-24.74

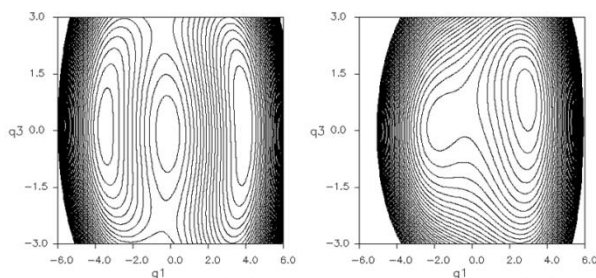


図 3. PES:  $q_1$  対  $q_3$  ( $q_2=11.145$  (右),  $9.608$ (左))

図 4 は、PES 上の Reactant に局在化した任意の初期波束の時間発展の典型例を、 $q_1$ ,  $q_3$  の関数として表したものである。ここでは  $q_1$  は反応の進行度を表し、 $q_3$  は反応同期性の度合いを表す。もし、2つの水素の運動が同期したものであれば、波束は  $q_3=0$  の  $q_1$  軸上を正方向へまっすぐに進み、非同期なものであれば  $q_3=0$  付近を大きく歪曲しながら進む。反応初期の  $t=300$  a. u. までは、波束は  $q_3$  軸方向への大きな広がりを見せている。すなわち、波束が反応の分水嶺である  $q_1=0$  付近に到達するまでは、2つの水素の同期的、非同期的な運動の両方が確率論的に寄与している。

しかし、 $t=400$  a. u. 以降では、 $q_3=1.7$  付近に  $q_1$  軸の正方向へ伸びるピークが確認できる。このピークに沿った反応は  $7\text{-Al}^{\delta-} \cdots \text{H}_2\text{O}-\text{H}^{\delta+}$  様の中間構造を経る非同期的な反応に対応しており、量子確率論的に最も支配的な過程であるといえる。講演では、この波束のダイナミクスの詳細について報告する。

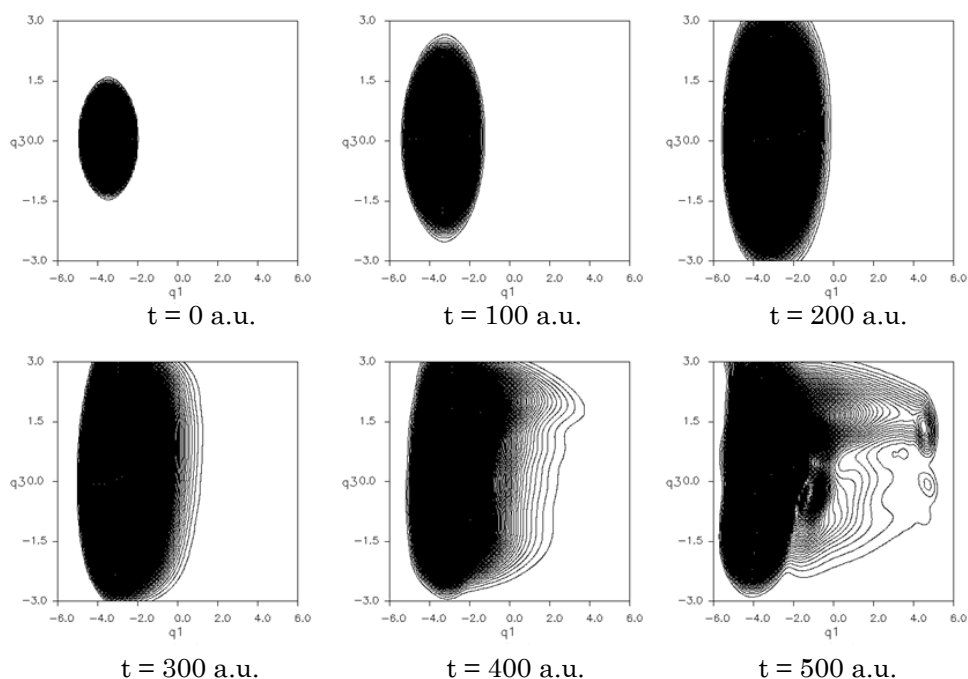


図 4. 時間依存の波束のダイナミクス:  $q_1$  対  $q_3$

#### 【参考文献】

- (1) D. Kina *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **112**, 9675 (2008).
- (2) M. P. T. Duong *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **114**, 3403 (2010).