

### 3P097 7-アザインドール-水・アンモニアクラスターの - \*状態に関する理論的研究

(九大院理) 中垣雅之 原暁彦 迫田憲治 中野晴之 関谷博

【序】 プロトン供与基と受容基の両方をもつ芳香族化合物は、核酸塩基をはじめ生体内に広く存在する。このような芳香族化合物には、基底状態で安定な(normal)構造の他に、供与基から受容基にプロトンが移動した互変異性体(tautomer)構造が存在する。プロトン性溶媒分子との間に環状の水素結合を形成した場合、異性化は溶質分子と溶媒分子間の水素結合の組み換えと溶質分子骨格の2重結合と1重結合の交替によって起こるので、水素結合に関与しているプロトンの変位は小さくてすむ。したがって、環状の水素結合を形成した溶媒和クラスターにおける励起状態プロトン移動(Excited State Proton Transfer)反応のポテンシャル障壁は、モノマーと比較して大きく減少することが予想される。近年、Tannerらにより 7-ヒドロキシキノリン・アンモニア 1:3 クラスター(7HQ-(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)において、S<sub>1</sub>状態の 200cm<sup>-1</sup>以上の余剰エネルギーの振電状態を励起した場合にESPTが生じることが報告された[1]。彼らはまた、CASSCF法による計算を行い、ESPTの反応座標中において、 - \*状態のポテンシャルが - \*状態のポテンシャルと交差することを示し、プロトン移動反応が - \*状態を経由して起こるという反応機構を提案した。しかし、このように多数の水素原子が関与するESPTに関する研究の報告例は少なく、環状の水素結合を形成する他のクラスターにおける - \*状態の安定性を調査することは、ESPTによる異性化反応に対する - \*状態の役割について解明する上で重要である。

7-アザインドール(7AI)は図1の構造をもち、ダイマーにおいてはESPTが起こる分子である。ジエチルエーテル溶液中の 7AIと水のクラスターにおいてESPTが生じる[2]。しかしながら、孤立気相中の 7AI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-3)クラスターではESPTは観測されない[3]。本研究では7AIと水及びアンモニアクラスターの系に関して分子軌道計算を行い、溶媒の種類や溶媒の数の違いによって、プロトン移動座標に沿ったポテンシャルがどのように変化するかに着目し調査を行った。

【計算方法】 7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>及び 7AI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(n=1-3)クラスターに関してCIS法を用いてS<sub>1</sub>状態の構造最適化を行った。プロトン移動座標として 7AIから溶媒分子に段階的にプロトンが移動する座標を考え、中間体及び遷移構造の探索を行った。遷移構造の探索にはQST3 法を用いた。得られた安定構造に関して、NBO解析を用いて電荷分布に関する考察を行った。また、 - \*状態と - \*状態の交点の位置を求めるため、normal構造から7AIのNH基の結合長を座標にポテンシャル曲線の計算を行った。結合長の刻みは 0.05 間隔、2つのポテンシャルが交差する点まで計算を行った。基底関数は、7AIの骨格の炭素原子及び炭素原子と結合した水素原子には 6-31G(d)を用い、7AIの窒素原子及び窒素原子と結合した水素分子、溶媒分子の原子には 6-31++G(d,p)を用いた。

【結果と考察】 計算を行った全てのクラスターで、7AIのプロトンが溶媒分子に移動すると、 - \*状態が - \*状態よりも安定になる。 - \*ポテンシャル上には溶媒にプロトンが付加した安定構造(中間体, int)が得られた。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。7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>では中間体はnormal構造よりも安定であるが、7AI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>ではエネルギー的に不安定である。この点はn=1 から3まで共通であり、 - \*状態の安定性は溶媒分子の種類に大きく依存している。また、n=1 では、 - \*状態は2ヶ所で水素結合した環状構造よりも、プロトン供与基と受容基の間で直線的な構造をとる方が安定である。

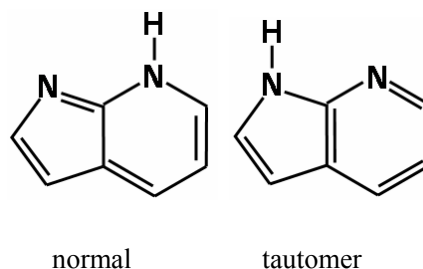


図1 7AI 及び互変異性体

NBO解析による電荷分布計算の結果から、溶媒分子の種類により  $\pi^*$  軌道の電荷分布に違いが見られた。 $\pi^*$  軌道は主に溶媒分子の酸素原子又は窒素原子の  $3s$  軌道と水素結合していないフリーの水素原子の  $2s$  軌道から構成されている。アンモニアクラスターでは、フリーの水素原子は各溶媒分子に2個存在するが、水クラスターでは、フリーの水素原子は各溶媒分子あたり1個である。そのため、水クラスターでは各原子の  $\pi^*$  軌道の電子の割合が増加し、反結合性がより強くなる。また、隣接する溶媒分子との軌道の重なりもアンモニアと比べて小さい。このことが水クラスターにおいて  $\pi^*$  状態のエネルギーの安定化が小さい要因であると考えられる。

アンモニアクラスターでは  $\pi^*$  状態のエネルギーが低いため、 $\pi^*$  状態と  $\pi$  状態の交点に興味もたれる。そこで、normal構造から7AIのNH基の結合長を座標にポテンシャルエネルギー曲線を求め、2つの電子状態が交差する点を求めた。 $n=3$ の結果を図2に示す。2つの電子状態の交点の高さは、normal構造の  $\pi^*$  状態から  $n=2$  で  $14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $n=3$  で  $14.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ であった。一方、ESPT反応が生じる7HQ-(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>に関して同様の計算を行ったところ交点の高さは  $12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、これらの系に大きな違いは見られなかった。しかしながら、当研究室における7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>の分散蛍光スペクトルの測定の結果、 $n=2, 3$  クラスターにおいてESPTにより生成するtautomerに由来する可視蛍光は観測されなかった。CIS法で取り込まれていない電子相関や、電子状態間の遷移確率などについては今回考慮していない。これらの点を考慮することによって、7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>2,3</sub>と7HQ-(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の違いについて反応ポテンシャルから示すことができると考えられる。

本研究の結果、7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>及び7AI-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n=1-3$ )クラスターにおいて、7AIのプロトン供与基のプロトン移動座標に沿って、 $\pi^*$  状態と  $\pi$  状態が交差することが明らかになった。また、 $\pi^*$  状態の安定性は溶媒分子に大きく依存することが示唆された。CIS法によるポテンシャルでは、アンモニアクラスターはESPTが生じる系と類似した安定な  $\pi^*$  状態が示唆されたが、実験においてESPTは観測されなかった。現在、より高精度な計算法を用い、2つの電子励起状態の両方を高い精度で記述することを検討中である。

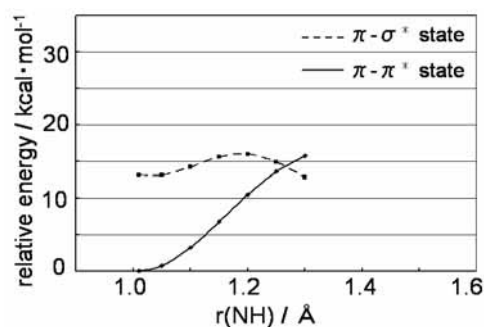


図2 7AI-(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>のNH結合長に対するポテンシャル曲線

表1 励起状態の構造異性体の相対エネルギー( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

クラスター	normal	int1	int2	int3	tautomer
7AI	0.0	-	-	-	-20.2
7AI-(NH <sub>3</sub> )	0.0	-8.7	-9.6	-	-18.0
7AI-(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0	-9.4	-8.5	-	-16.9
7AI-(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.0	-10.4	-10.4	-8.9	-16.8
7AI-(H <sub>2</sub> O)	0.0	13.4	16.5	-	-17.4
7AI-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.0	17.1	18.6	-	-16.0
7AI-(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	0.0	14.9	16.5	16.6	-15.7

\* 7AI-(NH<sub>3</sub>)のint2, 7AI-(H<sub>2</sub>O)のint1,int2 は非環状構造

#### 【参考文献】

- [1] C. Tanner *et al.*, Science 302 (2003) 1736.
- [2] P. T. Chou *et al.*, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5840.
- [3] A. Hara *et al.*, Chem. Phys. Lett. 407 (2005) 30.