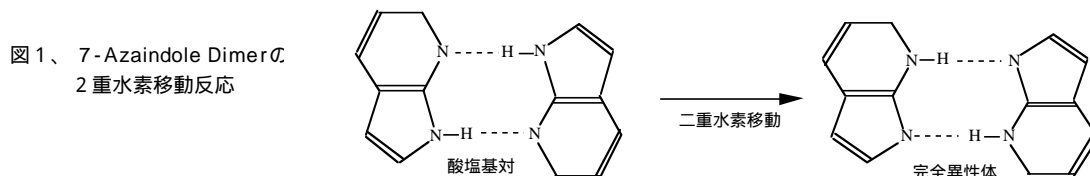


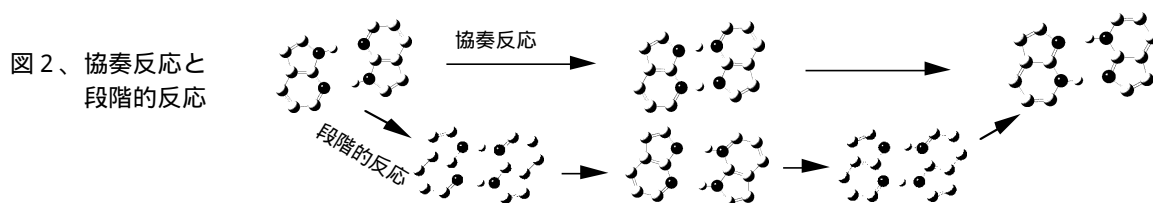
7-Azaindole Dimer の電子励起状態 2 重水素移動反応 に関する理論的研究

(名工大院工¹、名工大工²) 志田 典弘¹ , 渡辺 慶樹²

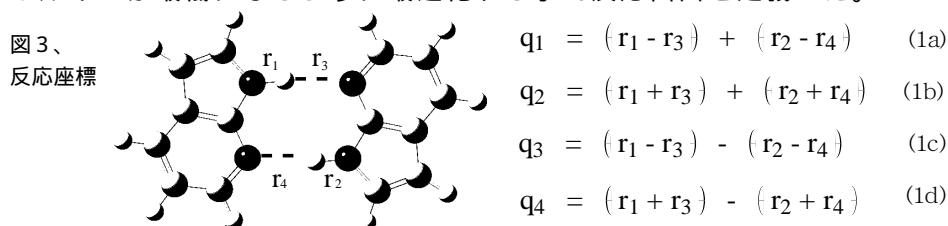
【序】7-Azaindole Dimer(7AD)は、DNA 酸塩基対のモデル分子であり、第一電子励起状態 (S_1) において 2 重水素移動反応を起こす事が知られている。これは紫外線照射による DNA 対の突然変異とも関係するため、その反応メカニズムの詳細な知見が期待されている。この中で 2 つの水素の反応同期性については、



近年特に注目を浴び理論・実験の両面から活発に研究されている。しかしながらこの問題については、現在まで明確な結論は出されておらず、その最終的な結論には大変に興味を持たれる。これまで反応同期性については、おおよそ 2 つのメカニズムが提案されている。それは、通常酸塩基対にある 2 つの水素が同期して協奏的に反対側へ移動し完全異性体になるというメカニズムと、まずどちらか一方の水素が反対側へ動き、ついで残りの水素が移動するという段階的なメカニズムである。そこで本研究では、7AD の S_1 状態における 2 重水素移動反応の反応同期性を、分子軌道法及び量子動力学法を用いて理論的に解析する事を目的として研究を行なった。



【計算法】一般に水素移動反応は、トンネリングに代表される微妙な量子効果と反応の多次元効果が重要な役割を果たすため、その記述には多自由度の量子論的取り扱いが不可欠である。本研究では、計算の骨組みとして反応曲面法を用いた。この方法は、全自由度を多次元の反応曲面と熱浴の自由度に分け、反応曲面付近の全自由度を取り扱う方法である。本研究では、(1a~1d)の 4 個の対称座標を反応座標として用い、他の自由度は逐次エネルギーが最低になるように最適化する事で反応曲面を定義した。ここで(1a)~(1d)の座標は、



それぞれ「2 つの水素の対称な運動」、「2 つの 7-Azaindole の対称な相対運動」、「2 つの水素の反対称な運動」、「2 つの 7-Azaindole の反対称な相対運動」に対応する。反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) は、 π -CAS-SCF 法と CAS-PT2 法により求めた。まず π -CAS-SCF 法で上述の制限付き最適化を行い反応曲面を定め、次に CAS-PT2 法で動的電子相関のエネルギー補正を加えた。一般に 7AD のような 2 量体分子の S_1 状態には、2 量体分子全体が励起した状態と片方の分子だけが励起した状態の 2 つの候補が考えられる。またこれら 2 つの励起状態はエネルギーも非常に近接し、PES 上で幾度も交差する事が予想される。そこで本研究では、 π -CAS-SCF 計算を行なうにあたり下から 2 番目と 3 番目の解を等価な重みで状態平均を取る事により分子軌道の最適化を行なった。反応曲面 Hamiltonian の量子力学的固有解は、MCSCF 法的な基底関数展開法で求めた。時間依存の解は、約 10000 個の定常状態の固有解で展開する事により解析的に求めた。

【結果と考察】図2に得られた PES の座標依存性を示す。

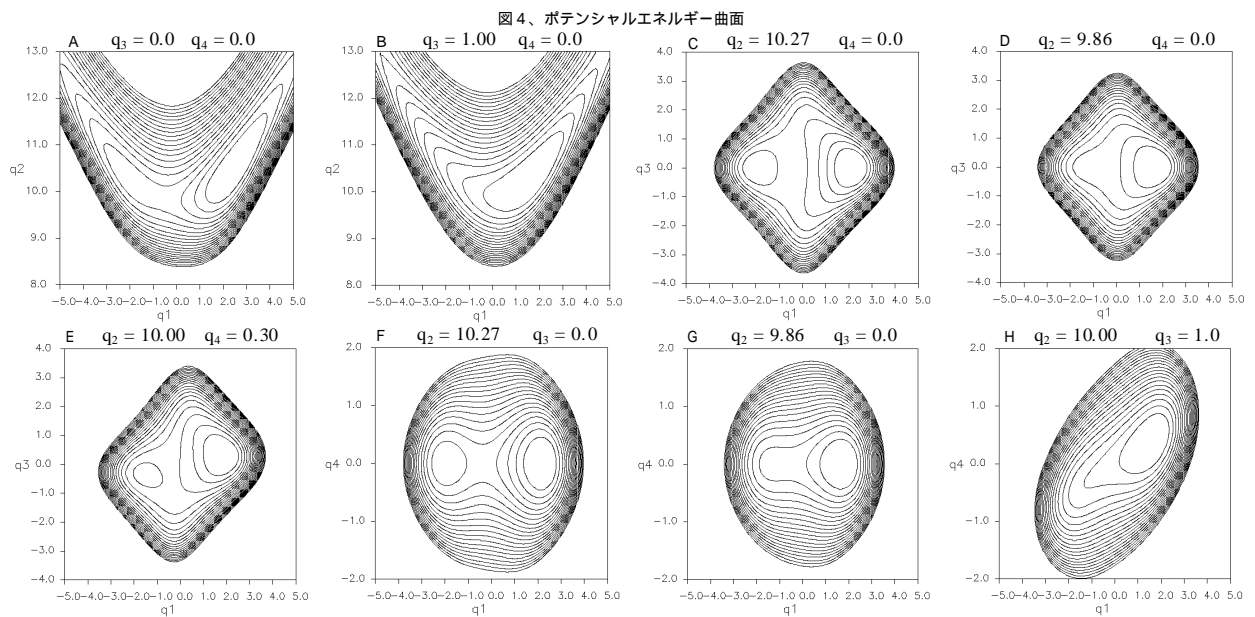


図4で、A, B は q_1, q_2 について PES を描いたもの、同様に C, D, E は q_1, q_3 について、F, G, H は q_1, q_4 について PES を描いたものである。それぞれの座標間に非常に強いポテンシャルカップリングが存在する事が見てとれる。もし2重水素移動反応が完全に同期して協奏的に起こるならば、すべての反対称運動が全て0となる $q_3=q_4=0$ 、つまりAで表されている PES 上でその反応がもっぱら起こるはずである。

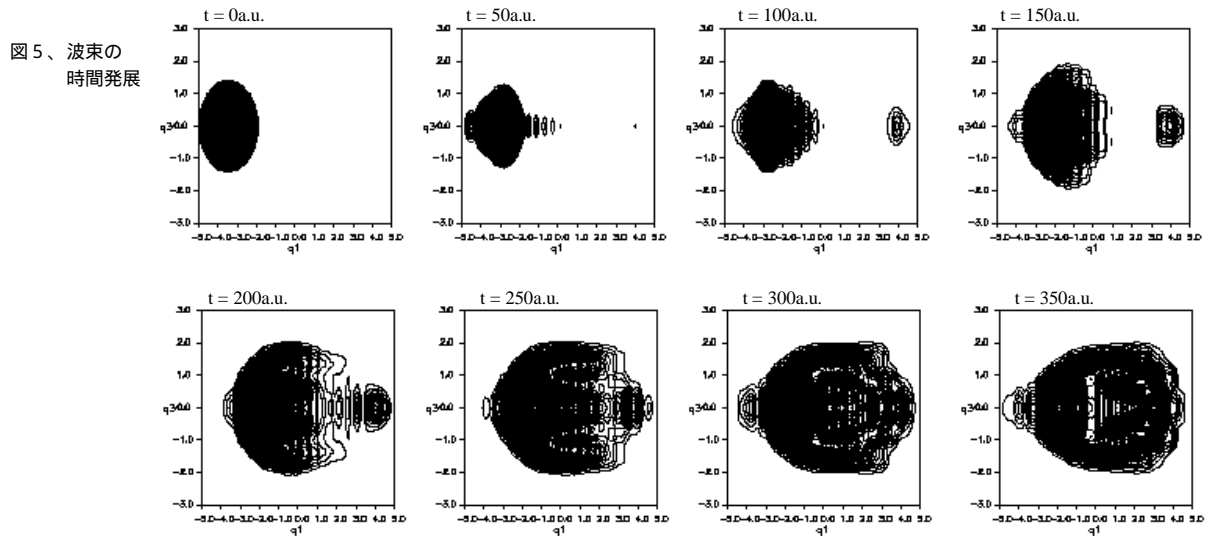


図5は、時間依存の Schrödinger 方程式より得られた (波束)² の時間発展を q_1, q_3 について表したものである。なおこの計算における初期波束には、通常の酸塩基対側に局在化した電子基底状態における基準振動の波動関数を用いた。もし2つの水素の運動が同期して協奏的なものならば、波束は $q_3=0$ の線を左から右へ直線的に広がって行くはずである。しかしながら図5における実際の波束は、 $q_3 = \pm 2.0$ 付近を經由して大きく回り込みながら右側の完全異性体の方へと広がって行く事が見て取れる。量子力学においては、全ての過程は確率過程として表されるため 100%協奏的或いは段階的と結論付ける事はできない。しかしながら少なくとも波束の振舞いからは、2つの水素が段階的に移動するメカニズムが協奏的なメカニズムよりも支配的な事が解る。講演では、この反応同期性についての詳細を波束以外の他の物性とも対比しながら議論する。またこれ以外にも、7AD の様々な安定構造や遷移状態、 S_1 状態の電子状態としての特性、非断熱遷移も含めた S_2 状態の反応への寄与の可能性についても議論する予定である。