

反応経路自動探索法を応用したグリシン-水クラスターの

コンフォメーションと異性化反応の理論計算

(東北大院理¹, 東北大理², 量子化学探索研究所³)○岸本 直樹¹, 原山 麻奈美², 大野 公一^{1,3}

Theoretical calculation of conformation and isomerization of glycine-water clusters by the global reaction route mapping theory

(Graduate School of Science, Tohoku University;¹ Faculty of Science, Tohoku University;²Institute for Quantum Chemical Exploration³)○Naoki Kishimoto,¹ Manami Harayama,² and Koichi Ohno^{1,3}

【序】分子の内部に自由に回転することが出来る結合が複数あり、分子内相互作用が大きな系の安定な異性体を決定するには、効率的で精度の高い計算方法を用いる必要がある。生体関連分子であるアミノ酸は分子内水素結合のために複数の配座異性体を取り得る[1]。さらに水分子との分子間相互作用が強いために双性イオン構造の安定性も含め、アミノ酸-水クラスターの構造は関心が持たれている[2]。本研究では、化学反応経路自動探索法[3]でグリシン分子と水分子を含むクラスターの安定な配座異性体を繋ぐ反応経路を計算した。

【計算】化学反応経路自動探索プログラム (GRRM11) [4]を用いて水分子をグリシンの周囲に配置した初期構造から安定構造を探索し、遷移状態を辿る方法でクラスターの構造を計算した。遷移状態を辿って安定構造を探索する際に、結合条件を課して探索範囲を限定するFixed-Bond法[5]を用い、周囲に水分子が存在する場合においても配座異性体の異性化反応の自動探索を行った。自動探索の際の非経験的分子軌道計算は2次の摂動法 (MP2/6-31G) を用いた。

【結果と考察】図1にグリシンならびにグリシン-水分子 (1 : 1) クラスターの安定な配座異性体と遷移状態を示す。図中の異性体IとIIIはグリシンの最も安定な2つの異性体で、グリシン-水分子クラスターでは、IIIaのエネルギーがグリシン単体のIIIに比べて1.71 kJ/molだけ相対的に安定化した。グリシン-水分子クラスターのマイクロ波分光による研究からは、IaとIIIaの安定な配座異性体のうちで検出できたのはIaのみであり、IIIaが検出されないのは実験の際の第3体による衝突のためだろう、と解釈されている[2]。IIIaからIaへ異性化する際の活性化エネルギーは6.77 kJ/molと計算され、グリシン単体の場合 (III → I, 5.82 kJ/mol) よりも高くなっているが、この程度のエネルギー障壁では超音速ジェット中で構造緩和を起こすと考えられる。

図2にグリシン-水分子 (1 : 3) クラスターの配座異性体の異性化反応の一部を示す。最も安定なEQ0に対して、異性体EQ5-8は15-25 kJ/mol程度高いエネルギーである

が、活性化エネルギー51.7 kJ/molの遷移状態 TS7/1($E = 74.3$ kJ/mol)でグリシンのカルボキシ基のOHが回転した後に安定なEQ0-2へ異性化することが可能になった。図1のような自由なNH₂CH₂が回転する場合とは異なり、図2の場合は、水分子1つならびに水分子と水素結合しているOH基の回転のエネルギー障壁が高くなっていることが分かる。

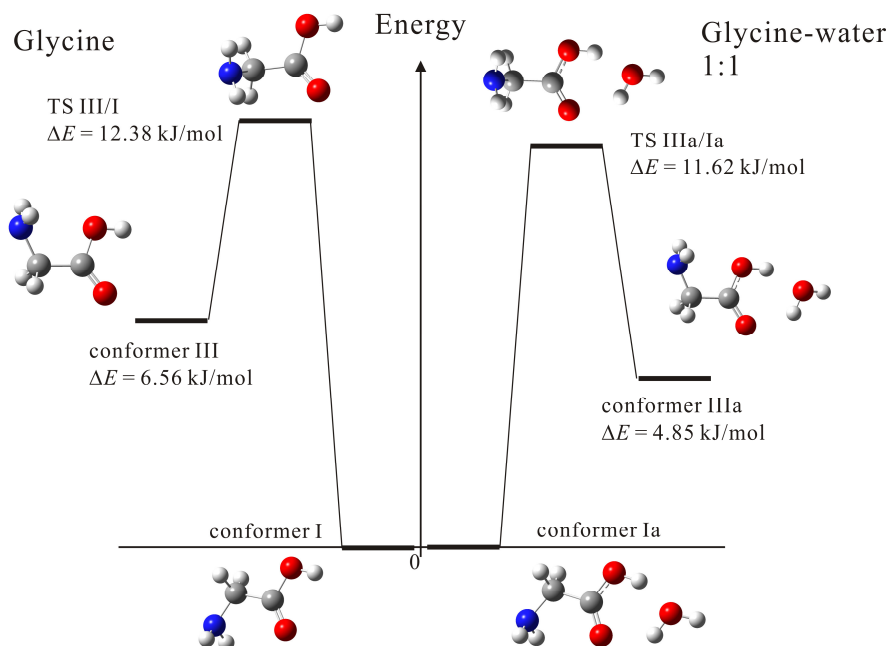


図1. グリシンならびにグリシン-水クラスターの配座異性体と遷移状態

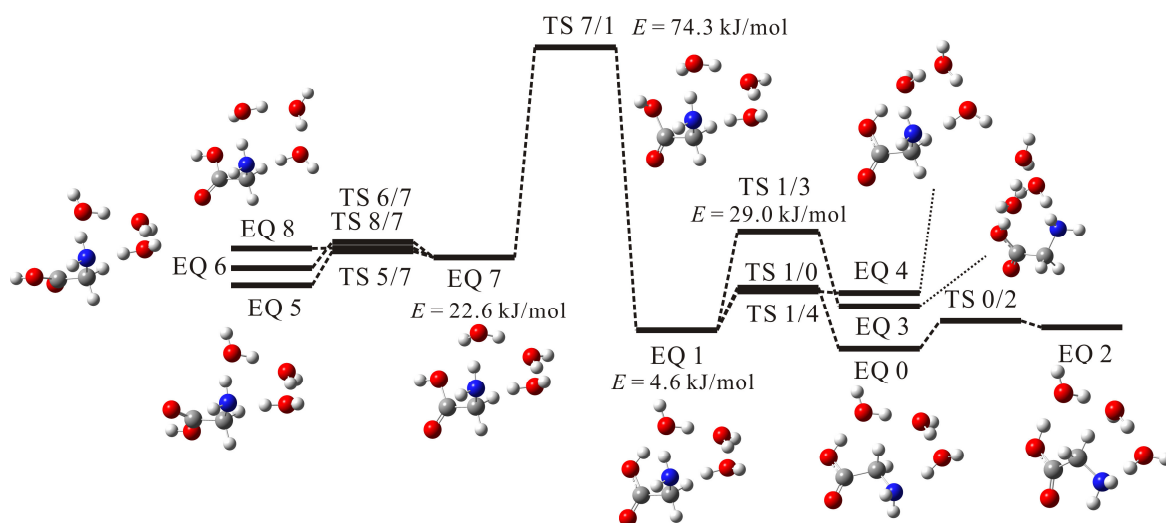


図2. グリシン-水の1:3クラスターの異性化反応経路

References

- [1] C. Hu, M. Shen, and H.F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 2923 (1993).
- [2] J. L. Alonso, E. J. Cocinero, A. Lesarri, M. E. Sanz, and J. C. Lopez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3471 (2006).
- [3] (a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **348**, 277 (2004). (b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5724 (2005). (c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [4] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.
- [5] 大野公一、第17回理論化学討論会、2L01(2014).