

3P002

グリシン水和クラスターの光イオン化過程に関する反応経路自動探索：水分子の役割

(北大院・理¹, JST-CREST²) ○市野智也^{1,2}, 前田理^{1,2}, 武次徹也^{1,2}

Automated search for photoionization pathways of hydrated glycine clusters: Role of water molecule

(Hokkaido. Univ.¹, JST-CREST²) ○Tomoya Ichino^{1,2}, Satoshi Maeda^{1,2}, Tetsuya Taketsugu^{1,2}

【序】 生体分子は酸化剤や光照射によりラジカル化される。生体分子のラジカル種は正常な生理作用を阻害すると考えられているため、その反応性を調べることは重要である。気相中のグリシンラジカルカチオン($\text{NH}_2\text{C}_\alpha\text{H}_2\text{COOH}^+$)では C_α との化学結合が開裂しやすく、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*]$ などへのフラグメント化が起きる。 $\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^+$ などへの異性化経路も見出されているが、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*]$ へのフラグメント化の方がエネルギー的に有利であると報告されている [1]。一方、溶媒水分子との水素結合が生体分子の安定性や反応性に重要な役割を果たしているにもかかわらず、水和された $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$ の反応性は十分には明らかにされていない。水分子の存在によりフラグメント化と異性化のどちらが有利に進行するのかに興味を持たれている。

真空紫外光イオン化と赤外解離分光法を組み合わせることにより、中性分子クラスターの光イオン化ダイナミクスを観測することができる [2]。これにポテンシャルエネルギー曲面上の安定構造と遷移状態構造を系統的に自動探索する反応経路自動探索法 (GRRM) を組み合わせることで、反応メカニズムの詳細な解析が可能となる。ホルムアミド水和クラスター ($\text{NH}_2\text{COH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) の光イオン化反応に関する研究から、水分子のマイグレーションとその後のケト-エノール互変異性が起きることが示された [3]。このとき、異性化において水分子が CH 基から引き抜いたプロトンを CO 基へ受け渡すプロトン移動機構 (catch and release 機構) が明らかになっている。本研究ではグリシンに着目した。グリシンとホルムアミドの分子構造には類似性があるため、同様な反応機構が見られるか関心がある。本研究では、GRRM 法を用いてグリシン水和クラスターの光イオン化過程の反応経路を自動探索し、ラジカルカチオンの反応性と水分子の振る舞いについて調べた。

【計算法】 グリシン水和クラスター ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) には複数の安定構造が存在する [4]。そこで、先行研究 [4] で報告されたエネルギー最安定構造を求め、これを光イオン化前の出発構造とした (最適化構造を図 1 に示す)。光イオン化後の反応経路自動探索には単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法を用いた [5]。このとき、ポテンシャルエネルギー曲面上の構造探索を効率的に行うために UB3LYP/6-31G 法を適用した。SC-AFIR の衝突エネルギーパラメータは 100 kJ/mol とし、また結合が組み替わった安定構造 (EQ) からは反応経路の探索を行わないように設定した。SC-AFIR 法で得た遷移状態 (TS) は UM06-2X/6-311+G(2d,p) レベルで再度最適化計算を行った。全ての計算には Gaussian09 と連動した GRRM プログラムを用いた。

【結果・考察】 UB3LYP/6-31G レベルでの SC-AFIR 計算により得られた EQ および TS の数はそれぞれ 62 と 128 であった。その後 UM06-2X/6-311+G(2d,p) レベルで重要な TS を再計算し、反応経路と反応障壁の精度を向上させた。フラグメント化後の EQ 群は、1) $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$, 2) $[\text{NH}_3\text{CH}_2^+, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$, 3) $[\text{NH}_2\text{CHCO}^+, 2\text{H}_2\text{O}]$ の 3 つとなった。一方異性化後の EQ 群は、1) $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^+, \text{H}_2\text{O}]$ 2) $[\text{NH}_3\text{CHCOOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$, 3) $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^+, \text{H}_2\text{O}]$, 4) $[\text{NHCH}_2\text{C}(\text{OH})_2^+, \text{H}_2\text{O}]$, 5) $[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+, \text{OH}^*]$ の 5 つとなった。

図1に、 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$ へのフラグメント化経路と $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ への異性化経路のエネルギーダイアグラムを示した。相対エネルギーの基準は、垂直イオン化した Franck-Condon 状態にとった。中性のグリシン水和クラスターが光イオン化され、構造緩和した EQ1 からそれぞれの経路に沿った構造変化も示した(分子構造は各経路の EQ およびフラグメント化と異性化の TS)。両反応経路の初期段階は $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合軸での回転運動である。 $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合長は 1.65~1.78 Å と中性状態の 1.52 Å より長くなっており、一電子酸化により結合が弱くなったと考えられる。2つの反応経路は EQ2 で分岐する。 H_2O は COOH と水素結合を形成しているが、 $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合回転後に H_2O のマイグレーションが起こる。これはホルムアミド水和クラスター [3]でも見られた変化である。その後、フラグメント化と異性化が起きる。前者は $\text{C}_\alpha\text{-C}$ 結合開裂を伴い $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$ が生成し、反応障壁は 31.6 kJ/mol である。後者は水分子を介したプロトン移動を伴い $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ が生成し、反応障壁は 7.8 kJ/mol である。特に反応が完結すると生成物は大きな安定化を受ける。図1は、フラグメント化よりも異性化がエネルギー的に有利であることを示しており、グリシンラジカルカチオン単体の反応性 [1]とは異なっている。これは、水分子がプロトン移動を伴う異性化の障壁を下げる触媒として振る舞ったためと解釈できる。異性化の IRC (EQ4→TS→EQ5)から、プロトン移動は proton relay 形式で進行することが分かった(図1の*のついた H を参照)。

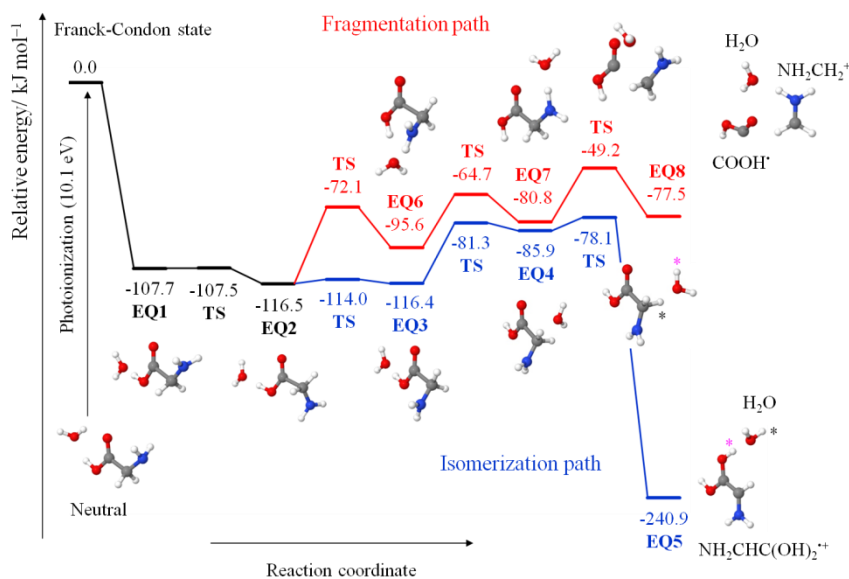


図1. UM06-2X/6-311+G(2d,p)計算によるフラグメント化 $[\text{NH}_2\text{CH}_2^+, \text{COOH}^*, \text{H}_2\text{O}]$ と異性化 $[\text{NH}_2\text{CHC}(\text{OH})_2^{*+}, \text{H}_2\text{O}]$ 経路のエネルギーダイアグラム。

謝辞 本研究内容について議論していただいた松田欣之先生(東北大学大学院理学研究科)に感謝申し上げます。

参考文献 [1] S. Simon, M. Sodupe, J. Bertran, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5697. [2] Y. Matsuda, N. Mikami, A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1279. [3] S. Maeda, Y. Matsuda, S. Mizutani, A. Fujii, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11896. [4] C. Espinoza, J. Szczepanski, M. Vala, N.C. Polfer, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5919. [5] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.