

4P-086

アザインドール2水和物の3重水素移動反応の反応経路と反応曲面 についての理論的研究

(名工大院・工) ○志田典弘、藤澤佑紀

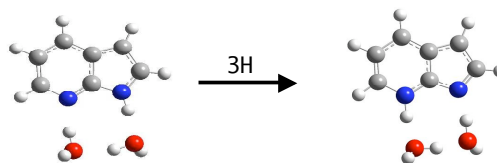
Theoretical study triple proton transfer reaction in azaindole - 2 hydrates

(Nagoya Institute of Technology) ○Norihiko Shida, Yuki Fujisawa

【序】多重水素移動反応 (MPT) は、化学や生物学の様々な問題で中心的な役割を果たしており、この問題についての研究は重要な課題の一つと考えられる。しかしながら MPT に関するこれまでの理論研究は、多くの場合は2重水素移動反応に限られていた。一般的に MPT では、複数個の水素の運動、或はこれらの運動の同期性に起因して、複数個の遷移状態や反応経路が存在する。また水素のような軽い原子の特性として、量子効果が反応ダイナミクスに重要な寄与を与える。このため3重水素移動反応以上の MPT を主題とした理論研究の数は極めて限られており、その解析法や結果も不十分なものであった。我々は数年前からこの問題に取り組み、このような問題を取り扱うための一般的な方法論の開発にある程度の目処をつけることができた。そこで今回開発した方法をアザインドール2水和物(AZI2)の電子励起状態における3重水素移動反応(TPT)の記述に応用し、方法論の妥当性を検討すると共に、計算結果を基にTPTの反応メカニズムや3個の水素の運動同期性について解析を行なった。

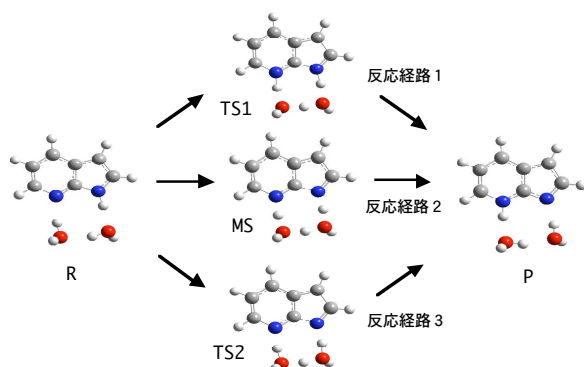
【図1】アザインドール2水和物の第一励起状態
における3重水素移動反応

(右 : 反応物 左 : 生成物)



【AZI2の定常点 (安定構造、遷移状態他) と反応経路】

図2は、計算の結果得られた AZI2 の電子第一励起状態における TPT に関与した定常点とそれらの間を結んだ反応経路である。



【図2】アザインドール2水和物の定常点と反応経路

定常点	キャラクター	相対エネルギー (Kcal/mol)
R	反応物 (安定構造)	0
p	生成物 (安定構造)	-16.2
TS1	遷移状態	24.5
TS2	遷移状態	25.3
MS	Monkey Saddle (不安定点)	25.7

電子励起状態の計算には1電子励起CI法を用い、基底関数には6-31G**を用いた。定常点と反応経路の探索には、制限付きNewton法、Steepest Descent法、Gradient Extremal法を併用した。図2からは、主に3個の水素の運動同期性の違いに対応して、不安定点を含む全く異なる3個の遷移状態が存在し、これに伴い3種類の別系統の反応経路が存在することが解る。これら3個の遷移状態は、MSが3個の水素が同期して運動する経路、TS1が生成物側から順に水素が引き出される経路、TS2が反応物側から順に水素が押し出される経路の遷移状態に対応する。しかしながら3個の遷移状態の相対エネルギー値がほぼ同程度であることより、遷移状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)がかなりフラットであることが予想される。従って上述の反応ダイナミクスにおける量子論的振る舞いも考慮すると、実際の反応メカニズムはこれらいろいろな反応経路の確率論的競合過程であることが予想される。

そこで本研究では、これらの反応経路を全て含むような多次元の反応曲面を定義し、これを基に多次元の量子ダイナミックスの計算を行ない、反応メカニズムの解析を行なった。

【反応曲面の定義法】 通常反応経路では、PES上の極小点や鞍点を代表点とし、これらをつなぐ経路として反応経路が定義される。ここでは、その考え方を一般化し、定常点を反応曲面の代表点とみなし、以下のような数学的手法で反応曲面を定義した。今、一つの代表点から別の代表点への変位を表す配位空間上の変位ベクトルを ΔX_k とする。この変位ベクトルの個数は、異なる代表点の数を m 個

とすると ${}_m C_2$ となる。またこれら変位ベクトルの中で一次独立なベクトルの個数は、 $\sum_k^m \Delta X_k \Delta X_k^T$ で定義

される行列の RANK (正定値の固有値の数) によって与えられ、この数は反応曲面の構築に本質的に必要な自由度の数と見なす事ができる。また正定値の固有値に対応した固有ベクトルは、正規化された一次独立な変位ベクトルとなる。そこで本研究では、これらの固有ベクトルの線形結合で張られる配位空間上の部分空間を反応曲面 (S) と定義した。これは、数学的には $S(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_1 \bar{c}_1 + q_2 \bar{c}_2 + \dots + q_n \bar{c}_n$ と表わされる。ここで q 、 \bar{c} は、それぞれ反応座標に対応する重ね合わせの係数、正規化された変位ベクトルである。このように定義された反応曲面には全ての定常点が含まれるため、これらの間を自在に行き来することができる曲面となる。

【反応曲面による解析結果】 図3は、変位ベクトルの行列から計算された固有値と正規化された変位ベクトルを図示したものである。

【図3】 変位ベクトルの固有値と固有ベクトル

#	1	2	3	4	5
固有値	106.5	52.977	15.606	0.062	0.0

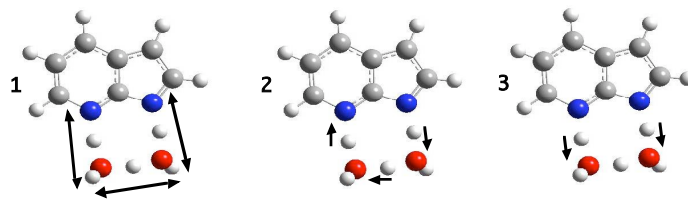
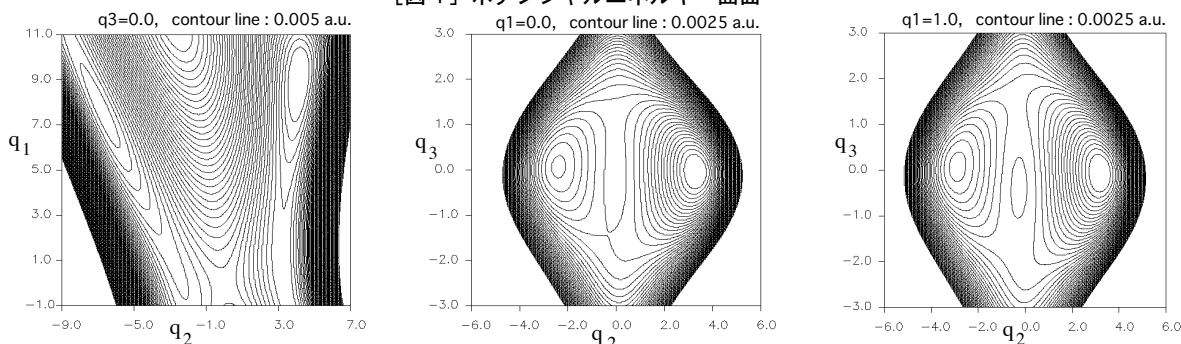


図3より、4番目の固有値は1-3番目に比べて著しく小さく、また5番目の固有値は0となることが解る。これより実質的な行列の RANK、すなわち反応曲面の次元数は3次元と決定される。右側の模式図は、1-3番目の固有値に対応した固有ベクトルを図示したものである。これらが反応曲面の成分となる。おおまかには、1は分子フレームの相対運動、2は同期的な水素の運動、3は非同期的な水素の運動に対応する。また2と3を組み合わせることで、3個の水素のいろいろな運動パターンを表現することもできる。恣意的な内部座標等を一切用いず、このような結果が得られたことは大変興味深い。図4は、反応面上の3次元 PES をいろいろな断面で切り出したものである。

【図4】 ポテンシャルエネルギー曲面



それぞれの図で、左側が反応物、右側が生成物に対応する。 q_2 - q_1 のグラフでは、曲がり角度の非常に大きな重-軽-重原子系の典型的な形状の PES となっている。残り2つの図は、 q_2 - q_3 の相関を表したものである。 $q_2=0.0$ 付近で PES が非常にフラットであること、また q_1 の値によって形状が変化することが読み取れる。講演では、これらの詳細、及びこの PES を用いた時の量子ダイナミックスの結果について報告する。