

## 2P141

### アザインドール水和物の多重プロトン移動反応の反応曲面 に関する理論的研究

(名工大院・工) ○清水大輔、志田典弘

### Theoretical study of reaction surfaces of multiple proton transfer reactions in Azaindole hydrate

(Nagoya Institute of Technology) ○Daisuke Shimizu, Norihiro Shida

【序】アザインドール分子(AZI)の分子内プロトン移動反応は、生体内化学反応のモデル系として広く研究されている。この反応では、5員環側の窒素に結合しているプロトンが6員環側の窒素の方へと移動する。この反応は、AZI 単体ではほとんど起こらないが、水分子等の水素移動ネットワークを介すると容易にプロトン移動反応が起こり得る。図2は、1個の水分子を介した場合の反応模式図である。この場合、反応は2重プロトン移動反応となり、反応経路も図のように3本の異なる経路が考えられる。

図1、アザインドール分子のプロトン移動反応

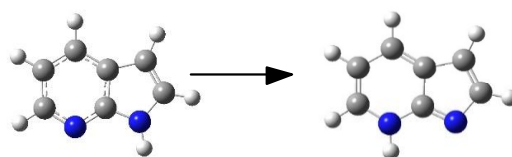
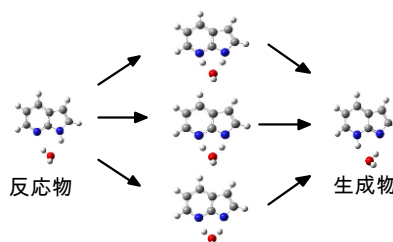


図2、アザインドール1水和物の反応経路



【目的】反応経路は、本来分子の全自由度の中で起こる化学反応を“反応系”→“遷移状態”→“生成系”を通る1本の経路として記述する考え方である。しかし図2のように、一つの化学反応に複数の反応経路が存在する場合、この考え方は破綻をきたす。この問題点を解決する一つの方法として、1次元の反応経路を複数の反応経路が全て含まれるような多次元の反応曲面に拡張することが考えられる。実際、このような方向性の研究はすでに行なわれており、簡単な化学反応の記述ではある程度の成果を収めている。しかしながら反応曲面を一般的に定義する方法は現在まで確立しておらず、個々の問題に応じて恣意的な内部座標等を用いて反応曲面を定義しているのが現状である。そのため複雑な化学反応への適用は、現時点では絶望的である。そこで本研究では、この問題を解決するため研究室で開発中の「新しい規範に基づく反応曲面の定義法」をAZIの1～3水和物の多重プロトン移動反応に応用し、その妥当性を検討するとともに、多重プロトン移動反応の反応メカニズムを系統的に解析した。

【反応曲面の定義法】通常の反応経路では、PES上の極小点や鞍部点を代表点とし、これらを結ぶ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、PES上の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な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 $\Delta X_k$ 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  $S(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_1 \vec{c}_1 + q_2 \vec{c}_2 + \dots + q_n \vec{c}_n$  と表わされる。ここで  $q_i$ 、 $\vec{c}_i$  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。

【結果と考察】 図3は、アザインドール3水和物(AZI3)の4重プロトン移動反応に関与する PES 上の定常点と反応曲面を示したものである。

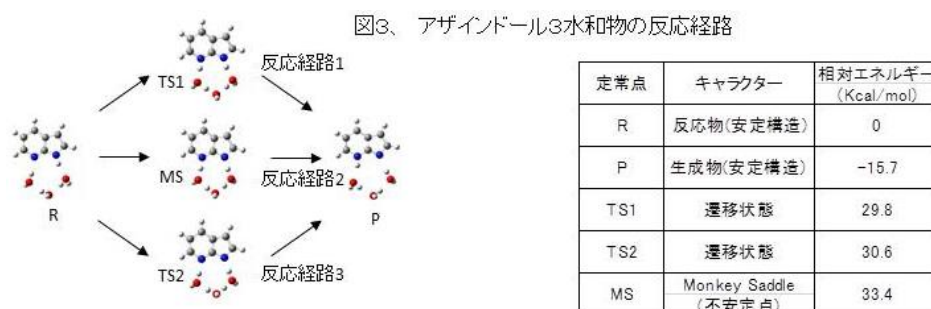
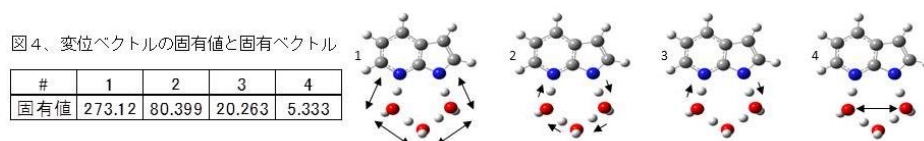
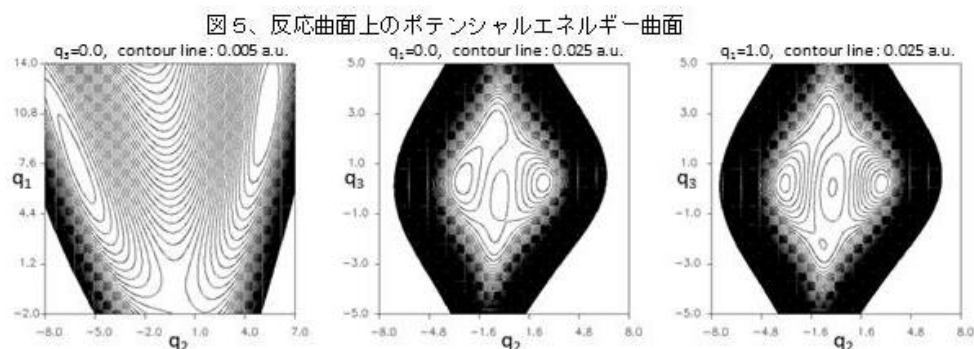


図3より、AZI3の4重プロトン移動反応では、2個の極小点(R,P)、2個の鞍部点(TS1,TS2)、1個のモンキーサドル点が存在することがわかる。図4は、これらの定常点から得られた一次独立な変位ベクトルの固有値と固有ベクトルを図示したものである。



これらの変位ベクトルは、それぞれ、水分子とAZIの相対運動、同期的な水素移動、非同期的な水素移動、水分子間の相対運動に対応し、化学的な直観から予想されるこの反応に必要な自由度とも合致する。図5は、このような変位ベクトルの線形結合として定義される反応面上のポテンシャルエネルギー曲面の一部を切り出したものである。



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形状のPESとなっている。左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 $q_1$ の値によってその形状が大きく変化することが読み取れる。講演では、これら3水和物の反応曲面の詳細、1~3水和物の反応曲面の系統的な解析、更なる結果を踏まえた上で今回の反応曲面の定義法の妥当性について報告する。