

色々な水素結合ネットワーク中における多重水素移動反応の反応曲面

名工大院工

○清水大輔, 志田典弘

Reaction surfaces for the multiple proton transfer reactions in various hydrogen bond network

○Daisuke Shimizu, Norihiro Shida

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Japan

【Abstract】 Multiple proton transfer reactions play a central role of various situations in chemistry and biology, and are widely explored in both theoretical and experimental studies. The description of these multiple proton transfer reactions are, however, extremely difficult because of the multi-dimensional quantum effect during the reactions. Last year, we have reported the multi-dimensional reaction surfaces of triple and the quadruple proton transfer reactions of Azaindole hydrates, based on a new criterion that was proposed by ourselves. In this presentation, we will report the reaction surface of the intra-molecular, quadruple proton transfer reaction in 7-hydroxy-4-methylcoumarin through the water wire and analyze the reaction mechanism. And also, we will report the quantum dynamics of the triple proton transfer reactions of Azaindole hydrates using the reaction surface that was reported last year.

【序】 多重水素移動反応は、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、理論、実験の両面から広く研究されている。しかしながらこのような多重水素移動反応は、反応の多次元効果や量子効果の寄与が非常に大きく、その正確な記述は大変難しい。我々は昨年、我々自身で考案した新しい規範に基づく反応曲面の定義法を、アザインドール水和物の3重および4重水素移動反応に応用し、その結果を本討論会で報告した。今回の研究では、光誘起の水素移動反応について広く研究されている7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン(7H4MC)の水分子ワイヤーを介した分子内4水素移動反応について反応曲面を定義し、その反応メカニズムの解析を行った。また、昨年報告したアザインドール(AZI)水和物の3重水素移動反応の反応曲面を用いた量子ダイナミックスの計算を行い、その妥当性の検討をした。

【反応曲面の定義法】 反応経路法では、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 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、 $\sum_k \Delta X_k \Delta X_k^T$ 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 、 \vec{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

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・考察】 Fig.1 は、7H4MC の 4 重水素移動反応に関する PES 上の定常点と反
応曲面を示したものである。

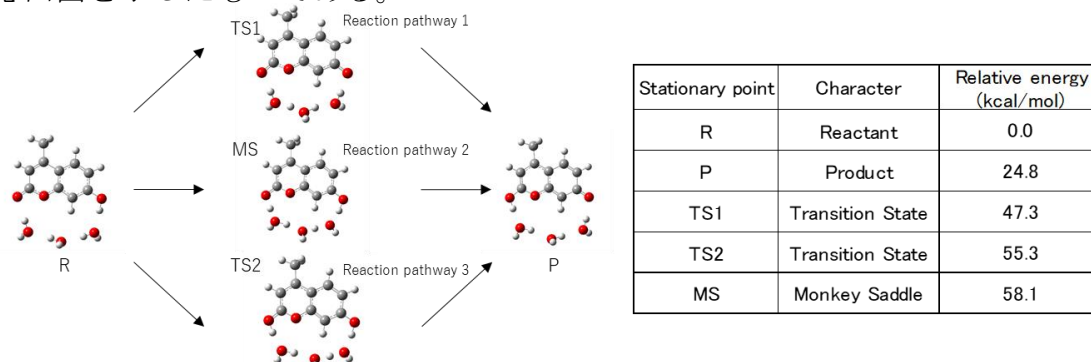


Fig. 1, Reaction pathways of 7-hydroxy-4-methylcoumarin

Fig.1 より、7H4MC の 4 重プロトン移動反応では、極小点 2 個(R,P)、鞍部点 2 個
(TS1,TS2)、不安定点 1 個(MS)が存在することが分かる。Fig.2 は、これらの定常点か
ら得られた 1 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。

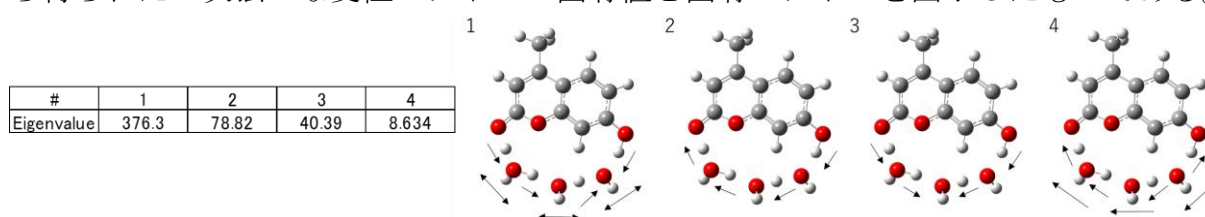


Fig. 2, Eigenvalues and eigenvectors of displacement vectors

これらの固有ベクトルはそれぞれ水分子と 7H4MC 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、水分子ネットワークを介した多重
水素移動反応に典型的な反応の自由度と合致した。Fig.3 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曲面上のポテンシャルエネルギー曲面(PES)の一
部を切り出したものである。

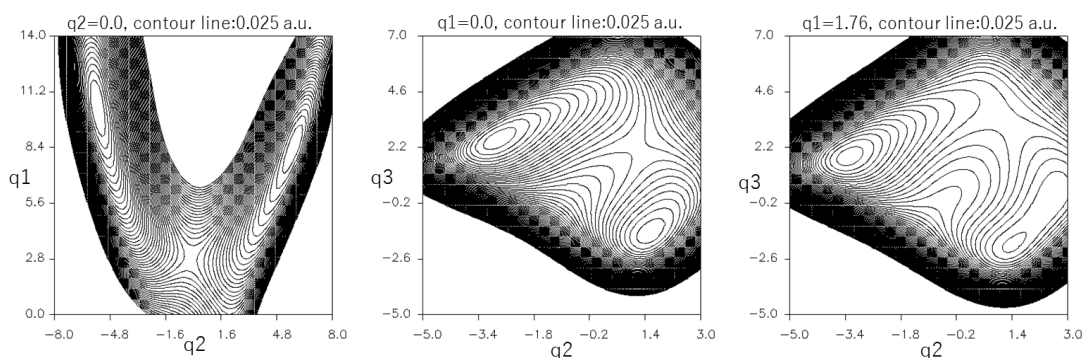


Fig. 3, Potential energy surface on the reaction surface

それぞれの図で、左側が反応物、右側が生成物に対応する。q2-q1 のグラフでは、
まがり角度の非常に大きな PES となっている。左 2 つの図は q2-q3 の相関を表したも
のである。q1 の値によってその形状が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、AZI の 3 重水素移動反応に対し、量子ダイナミックスの
観点から従来の反応曲面の定義法と新しい定義法の比較、さらにその結果を踏まえた
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。