

化学反応経路探索法によるカチオンの解離反応と

アミノ酸のコンフォメーション探索

○岸本 直樹¹、常盤 恭樹¹、原山 麻奈美²、大野 公一^{1,3}

(東北大院理¹、東北大理²、量子化学探索研究所³)

【序】気相反応実験の結果を量子化学計算を用いて解析する場合に、生成物・反応物ならびに中間状態の計算精度が重要になることが多い。我々は様々な気相反応の解析を高い精度で行うことを目指して、化学反応経路探索法[1]を用いて以下の2つの気相反応の反応経路を解析した。

①中性で安定な分子に第一イオンエネルギー以上のエネルギーの光を入射し、様々な経路を経て陽イオンと中性の断片（フラグメント）に解離する反応

②分子内に自由に回転することが出来る結合が複数あり、分子内・分子間相互作用が大きなクラスターの異性化反応

①では環状の有機分子であるエチレンスルフィドの陽イオン ($c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$) の基底電子状態での異性化、開環ならびに解離へ繋がる反応経路を計算し、放射光実験[2]によって得られているフラグメント陽イオンの出現エネルギー (AE) と第一イオン化エネルギー (IE) の差で見積もった値との関係について考察した。また②では、分子の配座異性体の効率的探索法を用いて、超音速ビーム中のアミノ酸と水分子のクラスター（グリシン-水クラスター）のマイクロ波分光 [3]で観測された構造からのコンフォメーション変化の経路を計算した。

【方法】反応経路の計算には化学反応経路自動探索プログラム (GRRM11) [4]を用いた。 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ の解離反応では、基底関数は 6-31G、計算方法はハイブリッド汎関数 M06-2X による密度汎関数法を用いた。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ をランダムに配置した初期構造から安定構造を決定し、遷移状態を辿る方法を繰り返して反応経路の全面探索を行った。得られた安定構造と遷移構造のエネルギーは4次の摂動法を用いて MP4/6-311++G**で再計算した。アミノ酸のコンフォメーション変化の計算では、分子の安定な構造を初期構造とし、共有結合の長さの 1.2 倍を超えると結合が切断されたと判定してそれ以上は異性化反応を探索しないように設定した (FixedBond 法[5])。水分子をグリシンの周囲に配置した初期クラスター構造から安定構造を探索し、遷移状態を辿る方法で異性体を計算した (MP2/6-31G)。

【結果と考察】 $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}$ は、放射光によって連続的に入射エネルギーを変化させながら、光電子-光イオンコインシデンス計測法でフラグメント陽イオンの質量と運動量が計測されている[2]。図1に $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ の解離に関係した反応経路をまとめて示す。大きなカチオンから順に、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$ 、 HCS^+ 、 H_2S^+ 、 C_2H_3^+ の5つが解離する反応経路が見つかった。 $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^+$ 以外の4つは遷移状態 TS3/0 ($E = 1.48 \text{ eV}$)を経て $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ (EQ3) よりもエネルギーの低い CH_3CHS^+ (EQ0) からの異性化反応を経て解離している。この中で、最も低いエネルギーで解離するフラグメントは $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ で、遷移状態 TS0/D($\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$)のエネルギー値から見積もって、IE よりも 2.19 eV 高いエネルギーを必要とする。放射光実験では $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}^+$ の AE は IE よりも 1.64 eV 高い値であった[2]。一方、 HCS^+ の解離は、放射光での実験結果[2]から導いたエネルギー値 1.92 eV よりも少し大きなエネルギー ($E = 2.33 \text{ eV}$, TS0/D(HCS^+))を必要とすると計算された。結果、遷移状態のエネルギーを実験結果と比較するとどちらも 0.5 eV 程度の差で収まっていることが分かった。

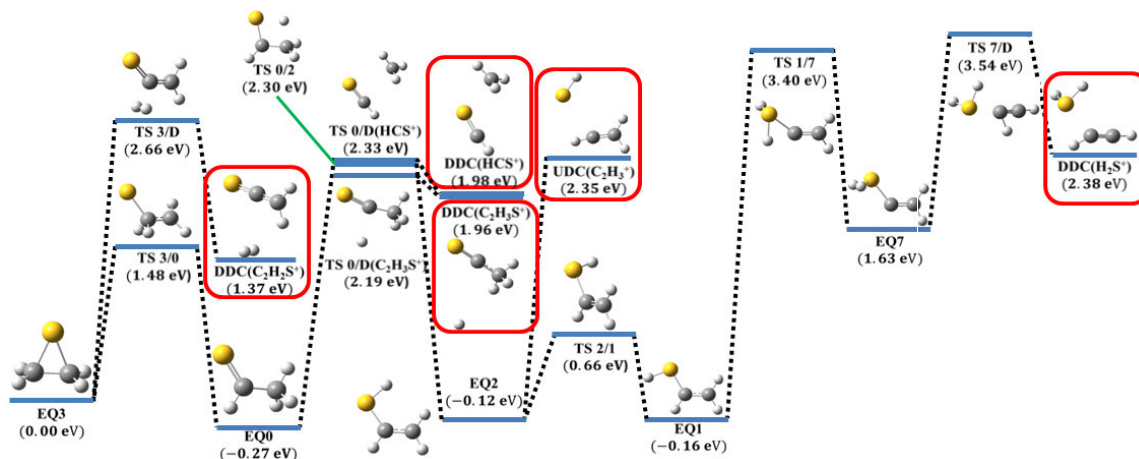


図1. $c\text{-C}_2\text{H}_4\text{S}^+$ の解離反応の経路

図2にグリシンならびにグリシン-水分子(1:1)クラスターの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1:1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。一方、 NH_2CH_2 が回転して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)よりも高かった。これは、水分子とグリシンのOH基、 NH_2 基の相互作用によるものと考えられる。超音速ビーム中では最も安定なIやIaのみが観測された[3]ことから、第3体の衝突によって6-7 kJ/mol程度のエネルギー障壁を超える構造緩和が起こっていることが分かった。また、溶媒の水分子を増やしたクラスターの計算から、水素結合のネットワークが強固になるために、分子内回転によるコンフォメーション変化にはさらに大きなエネルギーが必要になることが分かった。

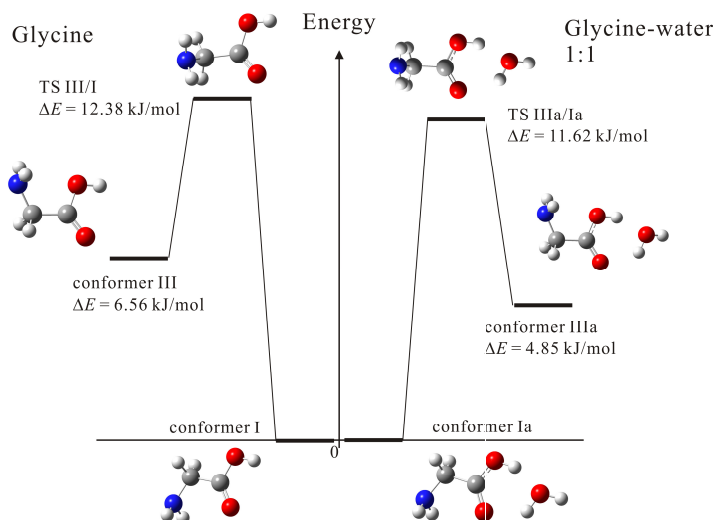


図2. グリシンならびに、グリシンと水の1:1クラスターの配座異性体と遷移状態

反応経路探索法によって、異性化や構造変化のルートを精度の高い非経験的分子軌道法で、実験結果と比較しながら解析することが容易になった。分光法による構造化学研究や、解離反応や衝突反応などの反応化学研究に広く適用できるものと考えられる。

References:

- [1] (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).
- [2] Y. Fang, I. Lin, Y. Lee, and S. Chiang, *J. Chem. Phys.* **123**, 054312 (2005).
- [3] J. L. Alonso, E. J. Cocinero, A. Lesarri, M. E. Sanz, and J. C. Lopez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3471 (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).