

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

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

気相中でホルムアミド水和クラスターを光イオン化させると、水分子の長距離マイグレーションを伴うケト-エノール異性化が起きることが示された[1]。この異性化では、水分子がホルムアミドの CH 基から引き抜いたプロトンを CO 基に引き渡す触媒機構が明らかにされている。本研究では、ホルムアミドと分子構造が類似するグリシンに着目する。気相中のグリシンラジカルカチオン(Gly^{•+})では、[NH₂CH₂⁺, COOH[•]]への断片化が[NH₂CHC(OH)₂^{•+}]への異性化より有利に進行するとされているため、水和クラスターの形成による反応性への影響にも興味を持たれる。

単成分人工力誘起反応法に基づく反応経路自動探索法を用いてグリシン水和クラスター(Gly-H₂O)の光イオン化過程を調べた。

図 1 に、中性の Gly-H₂O が光イオン化されて、[NH₂CH₂⁺, COOH[•], H₂O]が生成する断片化と [NH₂CHC(OH)₂^{•+}, H₂O]が生成する異性化のエネルギープロファイル(UM06-2X/6-311+(2d,p)計算)を示した。Franck-Condon 状態からの構造緩和後、C_α-C 結合の回転や H₂O のマイグレーションが起きる。EQ2 から 2 つの反応経路に分かれるものの、EQ8 への断片化経路よりも EQ4 への異性化経路の方がエネルギー的に進行し易くなっている。すなわち(Gly-H₂O)^{•+}の反応性は Gly^{•+}単体のものと異なっている。異性化の反応障壁は断片化と比べて低くなっている。これは異性化の遷移状態が H₂O と CH₂ 基間に形成された水素結合により安定化され、H₂O が触媒として働いたためと考えられる。また、プロトン移動を伴う異性化の反応機構はプロトンリレー形式で進行することが分かった。

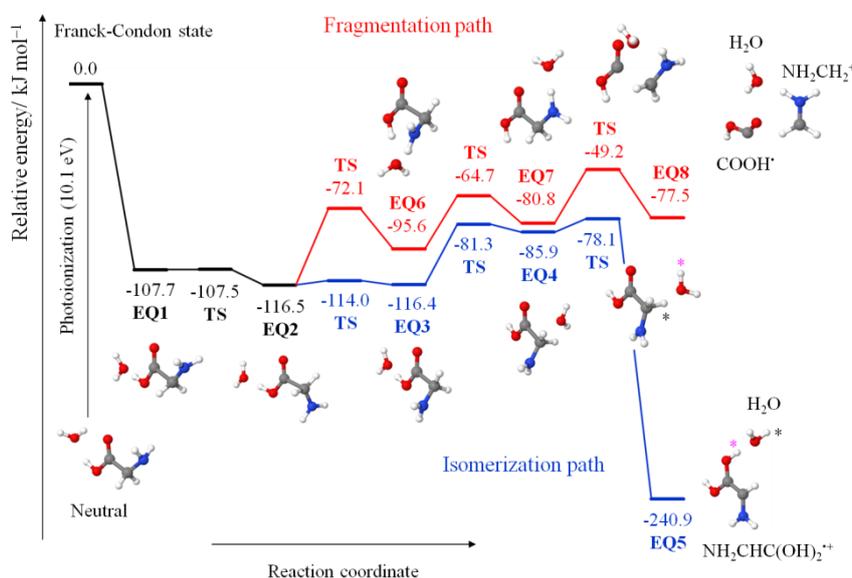


図 1. UM06-2X/6-311+G(2d,p)計算による[NH₂CH₂⁺, COOH[•], H₂O]が生成する断片化経路(赤)と[NH₂CHC(OH)₂^{•+}, H₂O]が生成する異性化経路(青)のエネルギープロファイル。EQ と TS はそれぞれ安定構造と遷移状態を意味する。

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。

文献：[1] S. Maeda, Y. Matsuda, S. Mizutani, A. Fujii, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11896.