

ピラジンへの H /Mu 原子付加についての理論研究

小井土勝一, 高柳敏幸 (埼玉大学 理学部基礎化学科)

ミュオニウム(Mu)は正ミューオン(μ^+)と電子からなる擬似的な原子であり、その質量は水素原子の 1/9 程度である。Mu は水素と同様の電子状態をもつため、水素原子の軽い同位体とみなすことができる。これまで、Mu を用いた様々な反応の実験が行われているが、次のような興味深い研究結果が報告されている。1991 年、Walker らは水溶液中でのピラジン分子へ Mu 原子の付加反応の実験を行った。その結果、H 原子はピラジンの N 原子に付加するのに対し、Mu 原子は C 原子に付加することを見出した^[1]。つまり、H と Mu で異なる反応が起こったことになる。この結果を説明するために、Lluch らは Hartree-Fock 法を用いた IRC 計算を行い、H /Mu のどちらの場合も C 付加のエネルギー障壁が N 付加の障壁よりも低いという結果を得た^[2]。すなわち、H /Mu のどちらも C 原子に優先的に付加することになり、実験結果を全く説明できない。今回我々は、ピラジンで見出された異常な同位体効果を説明するため、溶媒の存在を考慮した詳細な理論計算を行った。様々な計算レベルを検討した結果、M06-2X / 6-311++G (d,p) を採択した。Fig. 1 に示すようなピラジン - 水クラスターへの水素付加の遷移状態を求め、IRC に沿ってゼロ点振動を計算した。その結果を Fig. 2 に示す。H /Mu のどちらの場合でも、C 付加のバリエーションが N 付加よりも高くなっている。これは、N 原子に水分子が水素結合していると、水素結合構造を変形させるための余分なエネルギーが必要であることに起因する。すなわち、水素結合が反応の障壁に大きく影響していることになる。さらに我々は、Polyrate コードを用いて反応速度定数の計算も行った^[4]。詳細は当日発表する。

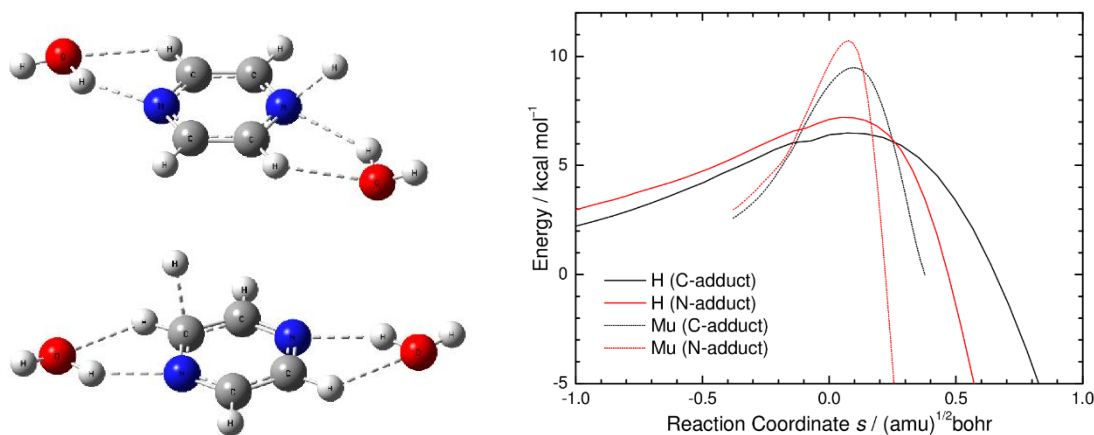


Fig.1 ピラジン - 水クラスターの遷移状態^[3] Fig.2 ゼロ点振動を考慮した IRC 計算の結果^[3]

参考文献

- [1] Z. Wu, M. V. Barnabas, J. M. Stadlbauer, K. Venkateswaran, G. B. Porter, D. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9096–9099. [2] R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7858–7861. [3] T. Takayanagi, S. Koido, *Comp. Theo. Chem.*, (2017) 1115, 4-12. [4] J. Zheng, J. L. Bao, R. Meana-Pañeda, S. Zhang, B. J. Lynch, J. C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P. L. Fast, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, A. Fernandez Ramos, B. A. Ellingson, V. S. Melissas, J. Villá, I. Rossi, E. L. Coitiño, J. Pu, T. V. Albu, A. Ratkiewicz, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Issacson, D. G. Truhlar, POLYRATE–version 2016-2A, University of Minnesota: Minneapolis, MN, 2016.