

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 31 年 4 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06928

研究課題名(和文)プロトン共役電子移動反応における理論的解析手法の開発

研究課題名(英文)Development of theoretical analysis method for proton coupled electron transfer reaction

研究代表者

堀 優太(Hori, Yuta)

九州大学・先導物質化学研究所・学術研究員

研究者番号：40806915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：プロトンと電子がカップリングして起こるプロトン共役電子移動(PCET)反応は、量子効果が顕著に現れるため、その解析は、実験的には困難であり理論計算による解析が必須となる。本研究では、透熱ポテンシャルエネルギーに注目することにより、プロトン移動反応に対して、電子移動の影響をポテンシャルエネルギー内に取り込むことを考え、透熱ポテンシャルの簡便な作成法の提案を行うことに成功した。さらに、量子効果を取り入れた解析を行うために、流体力学に基づく量子ダイナミクス計算法の定式化およびその実装を行うことができた。また、PCET反応に関わる反応系に対して、理論計算により反応機構の解明を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プロトンと電子がカップリングして起こるプロトン共役電子移動(PCET)反応は、酵素反応の活性化など様々な反応過程で起こる反応であり、その反応機構の解明は、タンパク質の機能発現機構の解明だけでなく、PCETが起こる一般的な化学反応機構の理解につながる。プロトンや電子は量子効果が顕著に現れるため、その解析は、実験的には困難であり、理論計算による解析が必須となる。本研究で提案した解析法や実際の反応解析は、PCET反応に関わる様々な反応系へと展開可能であり、PCET反応の一般的な理解のための足掛かりとなる。

研究成果の概要(英文)：Proton coupled electron transfer (PCET) reaction is a fascinated phenomenon for theoretical calculations, because PCET has a remarkable quantum effect and its analysis is experimentally difficult. In this work, diabatic potential energy is focused to account for electron transfer in PCET. We proposed a simple method for constructing the diabatic potential of intermolecular proton transfer. Furthermore, we formulated and implemented a quantum dynamics calculation method based on fluid dynamics to conduct analysis for accounting quantum effects in proton transfer. In addition, we also elucidated the reaction mechanisms in the reaction systems involving PCET using theoretical calculations.

研究分野：理論化学

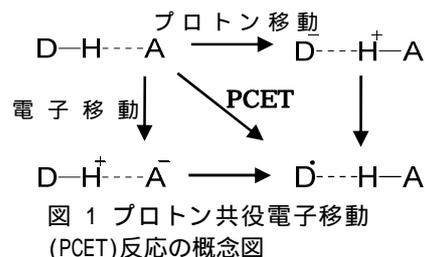
キーワード：プロトン共役電子移動 透熱ポテンシャル 量子ダイナミクス 分子間プロトン移動 金属オキソ錯体

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

プロトン移動(PT)や電子移動(ET)反応は化学において重要な役割を果たしており、有機・無機化学における触媒反応や、生体中の酵素反応など様々な反応過程で起こっている。したがって、PT や ET 反応の理解は多くの化学現象の解明において重要であり、実験と理論計算の両方から研究が盛んに行われている。しかし、PT や ET はアト秒からフェムト秒レベルの速度で移動するため、その反応機構を実験手法のみで完全に解明することは困難であり、その詳細な反応機構の解明には理論計算によるアプローチが必須となる。

量子化学計算を用いることにより PT や ET を理論的に解析することが可能である。しかし、タンパク質の酵素反応中ではしばしばプロトンと電子がカップリングして起こるプロトン共役電子移動(PCET)が生じており(図 1)、PCET が酵素活性を引き起こす大きな要因となっている。したがって、酵素活性の発現機構を解明するためには、酵素内で起こる PCET の詳細を理解することが重要であるが、PCET の解析は PT と ET を同時に取り扱う必要があり、途端に解析が困難となる。効率的な PT や ET の解析法を精査するとともに、新規 PCET 反応の解析手法の開発が求められる。



### 2. 研究の目的

本研究では、透熱ポテンシャル( $V_{\text{dia}}$ )と量子ダイナミクス(QDyn)手法に注目することにより、プロトン共役電子移動(PCET)反応の理論的解析手法の開発を行う。PCET 反応を記述する  $V_{\text{dia}}$  の作成方法を検討する。また、 $V_{\text{dia}}$  上での QDyn シミュレーション手法の検討と PCET の速度定数の算出を行う。さらに、酵素内で起こる PCET 反応の反応機構の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、分子間の PT に対して、ET の効果をポテンシャルに取り込みかつ PT を記述できる簡便な  $V_{\text{dia}}$  の検討を行った。種々のポテンシャル関数を導入することにより、分子間 PT を記述できる組み合わせを検討し、最適化を行った。さらに、 $V_{\text{dia}}$  上で QDyn 手法を検討し、PT の速度定数の算出を行った。量子効果を取り入れた解析を行うために、流体力学に基づいた QDyn 計算法の定式化およびその実装を行った。

PT や ET、PCET 反応が関与する酵素触媒反応や物性発現を理解するために、実際に二核銅オキソ錯体によるメタンの水酸化反応、二核コバルトオキソ錯体の酸素発生反応、プロトン伝導物質中の伝導プロセス、スピנקロスオーバーを起こす鉄錯体、イリジウムオキソ錯体による水の水酸化過程に対して理論計算により各反応機構の解明を試みた。

### 4. 研究成果

#### (1) 分子間プロトン移動(PT)中の透熱ポテンシャル( $V_{\text{dia}}$ )作成法の検討

分子間 PT に対して反応前後の 2 状態の化学結合を仮定し、それぞれの振動状態に対して Morse ポテンシャルを、そのカップリング項に Gauss 関数を用い、 $2 \times 2$  の  $V_{\text{dia}}$  行列を最適化することにより、PT の  $V_{\text{dia}}$  の作成を行った。モデル分子系に対して計算を行った結果、 $V_{\text{dia}}$  を Morse ポテンシャルと Gauss 関数を用いて表現可能であることがわかり、さらにポテンシャルエネルギーの作成における計算時間を従来に比べておよそ 1/10 削減することができ、大規模分子系の PT のポテンシャルエネルギーが作成可能であることが示唆された。

#### (2) 量子ダイナミクス(QDyn)手法の検討

$V_{\text{dia}}$  上の QDyn シミュレーションに基づいた PT の反応解析手法の検討を行った。量子力学に基づいた反応の時間相関関数を計算することにより PT 反応の速度定数の算出を行った。モデル分子系に対して得られた速度定数は各参考文献とほぼ一致する値となった。本手法では、時間相関関数を効率的に求めることができ、従来の解析で用いられる遷移状態理論の適用が困難な分子系に対しても、QDyn に基づく速度定数の算出を行うことができることが示唆された。

さらに、量子効果を取り入れた、可視化可能な QDyn 計算法を検討するために、流体力学に基づいた QDyn 計算法の定式化およびその実装を行った。Bohm 力学に非圧縮性流体の粒子法を適応することで、数値計算の破たんが回避可能な QDyn 手法の提案に成功した。本手法を Gauss ポテンシャル上で実行することにより、量子波束の分岐を精度よく見積もることができた。これにより、ポテンシャル障壁による波束の反射や透過現象を厳密に捉えることが可能であることが予想され、PT、ET、PCET 反応においてトンネリングなどの量子効果を露わに考慮した反応解析への展開の可能性が示唆された。

#### (3) プロトン移動(PT)、電子移動(ET)、プロトン共役電子移動(PCET)が関わる反応系の解析

メタンの水素引き抜きを伴う C-H 活性化プロセスの理解を目指し、銅オキソを活性種に持つ錯体・酵素のメタン水酸化に注目し、理論計算による反応機構の解析を行った。理論計算による銅錯体の活性種の生成過程およびメタンの C-H 活性化における PT と酸化過程による ET の観測を行うことができた。特にメタン水酸化酵素中の酸素活性種生成過程で、電子密度解析によ

る電荷変化を探索することにより、PT と ET が多段階で進行する複雑な反応過程で進行することを明らかにした。さらに、触媒設計に対する理論的提案に踏み込んだ解析を行うことに成功した。金属オキソ錯体を用いた種々の反応では、金属および酸素上のスピン状態が反応をコントロールしており、電子状態の制御が PCET 反応を解析する上で重要であることが示唆された。

プロトン伝導物質中のプロトン伝導機構の理論的解析を行った。プロトン伝導物質としてコハク酸イミダゾリウム (Im-Suc) 結晶を取り上げた。(2) の QDyn 手法に基づき、Im-Suc の結晶構造の [100] 軸と [14-9] 軸に沿った水素結合ネットワーク上の PT の速度定数の算出を行った (図 2)。計算の結果、PT の速度定数は [100] 軸に沿った場合の方が [14-9] 軸に沿った場合に比べて 1.5 倍大きいことから、PT の速度定数の観点からは [100] 軸のプロトン伝導経路の方が、プロトン伝導が起こりやすいことが明らかとなった。

PT とスピン転移挙動が協同的に発現する鉄(II)錯体に対し、反応機構の理解を目指した理論解析を行った。計算により、錯体中の電荷移動や ET に伴う高スピンと低スピン状態の転移における分子内 PT の遷移状態の特定に成功し、PT 反応機構の詳細を明らかにすることができた。また、各スピン状態のエネルギー差を解析することにより、反応過程で起こるスピン転移と PT 挙動を理論的に再現することができた。

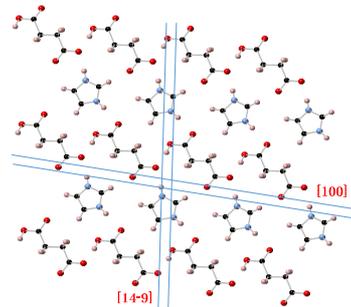


図 2 Im-Suc の結晶構造。プロトン伝導経路をそれぞれ示す。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 9 件)

- (1) T. Abe, Y. Hori, Y. Shiota, T. Ohta, Y. Morimoto, H. Sugimoto, T. Ogura, K. Yoshizawa, S. Itoh "Cupric-superoxide complex that induces a catalytic aldol reaction-type C-C bond formation" *Commun. Chem.*, 査読有, **2**, 12 (2019). DOI: 10.1038/s42004-019-0115-6
- (2) K. Hashimoto, T. Koide, T. Okawara, H. Shimakoshi, Y. Hori, Y. Shiota, K. Yoshizawa, Y. Hisaeda "Redox Behaviour of  $\pi$ -Dihydroporphycene Cobalt Complex: Study on the Effect of the Hydrogenation of Ligand" *Dalton Trans.*, **48**, 872-881 (2019). DOI: 10.1039/C8DT03743D
- (3) H. Sugisawa, Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno "A novel approach to Bohmian mechanics using an uncompressed particle method" *Physica E*, **104**, 320-326 (2018). DOI: 10.1016/j.physe.2018.08.007
- (4) Y. K. Maurya, K. Noda, K. Yamasumi, S. Mori, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, K. Ninomiya, M. Nishibori, Y. Hori, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Ishida, H. Furuta "Ground-State Copper(III) Stabilized by N-Confused/N-Linked Corroles: Synthesis, Characterization, and Redox Reactivity" *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6883-6892 (2018). DOI: 10.1021/jacs.8b01876
- (5) Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno "Construction of a Potential Energy Surface Based on a Diabatic Model for Proton Transfer in Molecular Pairs" *Prog. Theor. Chem. Phys.*, **31**, 179-192 (2018). DOI: 10.1007/978-3-319-74582-4\_9
- (6) Y. Hori, T. Chikai, T. Ida, M. Mizuno "Local Structure and Hydrogen Bond Characteristics of Imidazole Molecules for Proton Conduction in Acid and Base Proton-Conducting Composite Materials" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 10311-10318 (2018). DOI: 10.1039/C7CP08396C
- (7) Y. Hori, Y. Shiota, T. Tsuji, M. Kodera, K. Yoshizawa "Catalytic Performance of a Dicopper-Oxo Complex for Methane Hydroxylation" *Inorg. Chem.*, **57**, 8-11 (2018). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02563
- (8) Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno "Potential energy construction in the diabatic picture for quantum mechanical rate constants of intermolecular proton transfer" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16857-16866 (2017). DOI: 10.1039/C7CP03024J
- (9) F. H. Lim, M. Nishida, Y. Hori, T. Ida, M. Mizuno "Optimization of the spin-component-scaled factor for electron propagator method" *Chem. Phys. Lett.*, **678**, 159-166 (2017). DOI: 10.1016/j.cpllett.2017.04.044

[学会発表](計 14 件)

- (1) 池田 京、堀 優太 他、イリジウム錯体による水素分子酸化反応の理論的研究、日本化学会第 99 春季年会、2019 年
- (2) 伊東 忍、阿部 司、堀 優太 他、単核銅モノオキシゲナーゼに含まれる酸化活性種に関するモデル化学的検討、第 12 回バイオ関連化学シンポジウム、2018 年
- (3) 池田 京、堀 優太 他、イリジウム錯体による O-O 結合形成に関する理論的研究、第 51 回酸化反応討論会、2018 年

- (4) 堀 優太 他、二種の銅オキソ活性種によるメタン活性化過程の理論的研究、第 51 回酸化反応討論会、2018 年
- (5) 池田 京、堀 優太 他、イリジウム錯体による水分子酸化反応の理論的研究、第 12 回分子科学討論会、2018 年
- (6) 堀 優太 他、銅二核錯体による酸素活性種と C-H 結合活性化過程に関する反応機構解析、第 12 回分子科学討論会、2018 年
- (7) Yuta Hori et al., Catalytic Performance of a Dicopper-Oxo Complex for Methane Hydroxylation, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2018 年
- (8) Yuta Hori et al., Theoretical study for methane oxidation by dicopper complex, 16th International Congress of Quantum Chemistry, 2018 年
- (9) 塩田 淑仁、堀 優太 他、銅 2 核錯体による C-H 結合活性化に関する理論的研究、日本化学会第 98 春季年会、2018 年
- (10) 堀 優太 他、メタン水酸化における銅二核オキソ錯体による触媒性能に関する理論的予測、日本化学会第 98 春季年会、2018 年
- (11) 堀 優太 他、イミダゾールと酸性高分子中の水素結合構造と運動性、第 31 回分子シミュレーション討論会、2017 年
- (12) 杉澤 宏樹、堀 優太 他、量子ポアソン方程式を用いた量子動力学シミュレーション、第 11 回分子科学討論会、2017 年
- (13) 林 方漢、西田 愛美、堀 優太 他、拡張型スピン成分補正近似を用いた電子伝播関数の妥当性、第 11 回分子科学討論会、2017 年
- (14) 堀 優太 他、イミダゾールを含む酸塩基複合体中の水素結合構造とプロトン伝導性の理論的解析、第 11 回分子科学討論会、2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-1996>

## 6. 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし