

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2014

課題番号：23655008

研究課題名(和文)多重水素移動反応を代表例とした量子論に基づく新しい化学反応理論の構築

研究課題名(英文) New theory developments of chemical reactions that assume multiple proton transfer reactions as a typical example

研究代表者

志田 典弘 (Shida, Norihiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00226127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題で得られた成果は以下のように分類され、その一部はすでに学会等で公表した。

(1) 化学反応におけるポテンシャルエネルギー曲面の記述とモデル化に関する方法論の開発。(2) 多次元の量子ダイナミックスの手法による酢酸・メタノール錯体や7アザインドール・水錯体等の生体関連モデルの多重水素移動反応の反応メカニズムに関する理論研究(3) ギ酸二量体やトロポロン二量体等の電子励起状態とそれらが水素移動反応に及ぼす影響の研究(4) DNA塩基対等の複数個の電子状態が状態交差や非断熱遷移を起こす多重水素移動反応の研究(5) フッ化水素の水素結合ネットワーク内の多重水素移動反応の研究

研究成果の概要(英文)：The obtained results of this research are classified as follows and the part of them were already presented in the academic meetings in Chemistry.

(1) Theoretical study of the modeling of potential energy surfaces in chemical reactions. (2) Theoretical study of the reaction mechanism of the multiple proton transfer reactions of bio- and the related molecules, such as acetic acid - methanol complex and 7-azaindole - water complex. (3) Theoretical study of the excited electronic states of formic acid dimer and tropolone and the influence of them to the proton transfer dynamics. (4) Theoretical study of the multiple proton transfer reactions where multiple excited electronic states and the intersection of these states are involved, such as DNA base pairs. (5) Theoretical study of multiple proton transfer reactions in the hydrogen network system of H-F.

研究分野：理論化学

キーワード：多重水素移動反応 化学反応理論 量子ダイナミックス 反応経路 反応曲面 生体関連分子 電子励起状態

## 1、研究開始当初の背景

化学反応は、化学における重要な研究課題の一つであり、様々な方向から多様な研究が行なわれてきた。これは理論化学の分野においても同様で、現在では孤立系の簡単な反応素過程のみならず、生体系の化学反応や溶液内の化学反応のような大きく複雑な系の化学反応を取り扱う事も可能となってきた。これらの研究は多岐に渡るが、その多くは化学反応の伝統的な考え方である「反応物、遷移状態、生成物」更にはこれらを結ぶ「反応経路」の概念に基づき、最新の分子軌道計算を用いてこれら3点や反応経路上の分子構造やエネルギー他の物性を精度良く求める事に多くの労力が割かれてきた。更にこれらの物理量は、熱力学を応用した反応速度論、或は統計力学を加味した遷移状態理論や RRKM 理論等の反応動力学理論を用いることで、反応確率や反応速度定数等のより具体的な物理量へと変換され、実験と相補して化学反応を理解するための重要な情報となってきた。このような研究手法は現在ほぼ完成の域にあり、実用レベルの方法論として様々な化学反応の理解に応用されている。

しかしながらこのような方法論には、大きな問題点と限界がある。それは化学反応過程を量子論的な確率過程としては取り扱っていない点である。上述の方法論では、反応過程を記述するために、古典力学的な軌道のイメージに基づく固有の遷移状態や反応経路が仮定される。しかしながら全てが確率過程として記述される量子力学では、そもそも固有の反応経路と言う概念自体が存在しない。また反応の分水嶺となる遷移状態については、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の地形学的な鞍部点として定義されるが、そこには原子分子の量子論的な運動という概念は全く考慮されていない。更に反応速度論や遷移状態理論等は、固有の活性化エネルギーや反応エンタルピー等を熱力学や統計力学でオブザーバブルな物理量に変換する手法であり、そこに

は量子論的な確率過程という概念は一切取り入れられていない。

このように現在の化学反応理論には様々な問題があるが、方法論自体が簡便且つ直感的なこともあり、単純な化学反応の定性的な理解には充分役に立ってきた。しかしながら近年の高精度な実験結果やレーザー化学に代表されるような時間依存の物理量に対する精密解析には、もはや完全に時代遅れな方法論となってきた。

## 2、研究の目的

このような方法論の潜在的な問題点が顕著に表れる例の一つとして、水素移動反応が挙げられる。この反応では水素原子が他の原子に比べて軽いため、量子効果の寄与がなくなる。これまでの研究でも、水素移動反応ではトンネル効果や量子論的多次元効果が反応メカニズムに重要な役割を演じる事が指摘されている。また水素原子は水素結合を介して分子間ネットワークを形成するため、多重あるいは多段階の複雑な反応メカニズムを持つ水素移動反応も数多く存在する。そこで本研究では、以下のような項目を念頭に置き、多重水素移動反応を代表例とした多次元の量子論的確率過程に基づく新しい化学反応理論の構築と応用することを目的として研究を行った；

- ・多重水素移動反応を記述する事ができるポスト反応経路法の確立
- ・量子論と反応速度論や遷移状態理論の間に渡りをつけること
- ・様々な多重水素移動反応への応用研究

## 3、研究の方法

研究には、これまで開発或は購入整備してきた方法論、コンピュータープログラム、計算設備をベースに、既存の計算設備を更に充実させ、新機軸や改良を含む方法論やコンピュータープログラムを開発し、これに基づく高度な応用計算を行なうことで研究を進めた。

これらの項目は全て密接に関連しているが、おおよそ以下のようにまとめられる；

#### (1) 計算設備の充実

本研究に最適なサーバータイプの高性能ワークステーションを、個別に吟味した部品を購入し自前で組み上げ、並列計算環境等も整えた。また最先端の分子軌道計算プログラムMOLPROを購入し、高度な電子状態計算が可能となる環境を整えた。

#### (2) 方法論やコンピュータープログラムの開発

多重水素移動反応を記述するための方法論として、反応経路の概念を多次元空間に拡張した反応曲面法を開発した。この方法の枠組みは申請者がすでに確立していたが、本研究では特に反応速度論や遷移状態理論とも関連する反応曲面の定義法と反応曲面上の反応ダイナミクスを量子論的に取り扱う方法とコンピュータープログラムを開発した。またこのような計算を行なうために、(1)で述べた分子軌道計算プログラムにも自前で改良を加えた。

#### (3) 高度な応用計算

様々な多重水素移動反応や水素結合ネットワークについて、高精度な分子軌道計算と反応曲面法による多次元の量子ダイナミクスの計算を行ない、実際の分子系における多重水素移動反応の振る舞いを多角的に解析した。特に、実際の反応メカニズムと電子励起状態の寄与について検討を加えた。

### 4、研究成果

#### (1) 化学反応におけるポテンシャルエネルギー曲面(PES)の記述とモデル化

この研究では、多次元の量子ダイナミクスの計算を用いて多重水素移動反応の実際の反応メカニズムを解析し、従来の反応経路や遷移状態の概念が通用しないことを実証した。更に反応速度論や遷移状態理論等の大前提ともなる本当の“ポスト遷移状態”がPESのどこに位置するのか、或は“ポスト反応経路”が

どのような経路となるのかを予測する新概念を提案した。

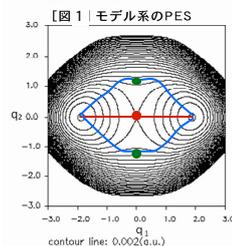


図1は、多重水素移動反応を模したPESである。この中の赤線と赤丸は、従来の反応経路と遷移状態である。一方青線と緑丸は、量子波束の計算から予想されるポスト反応経路と遷移状態である。この研究では、このような結果が得られる理由をビリヤードの玉突きモデルを一般化することで説明した。

#### (2) 生体関連モデルの多重水素移動反応の反応メカニズムに関する理論研究

この研究では、酢酸・メタノール錯体や7アザインドール・水錯体等の生体関連モデルの2重水素移動反応のメカニズムの詳細を、高精度な分子軌道計算と量子ダイナミクスを用いて解析した。解析の結果、このような2重水素移動反応では2つの水素移動反応が段階的に起こる非同期的な反応経路が支配的になることが確認された。更に解析を進めた結果、これは今回取り扱った分子に限ったことではなく、2重水素移動反応のPESが持つ大域的な形状に基づく普遍的な描像であることがわかり、(1)の研究成果を裏付ける結果となった。

#### (3) 電子励起状態が水素移動反応に及ぼす影響の研究

化学的、生物学的に重要な水素移動反応には、電子励起状態が関与していることが多い。そこでこの研究では、ギ酸二量体やトロポロン二量体等の電子励起状態を高精度な分子軌道計算でもとめ、電子励起状態における2重水素移動反応を解析した。解析の結果、このように割合小さな分子系であっても励起状態

の状態密度はかなり高く、反応経路の途中で他の励起状態と何度も状態交差を起こすことがわかった。またこれに伴い、反応経路や遷移状態の構造も基底状態とは大きくかけ離れていることがわかった。

#### (4) DNA 塩基対の多重水素移動反応の研究

この研究では、DNA 塩基対の電子基底状態における多重水素移動反応の反応メカニズムを解析した。解析の結果、DNA 塩基対のようなサイズの分子では、電子基底状態でも反応経路の途中で少なくとも2回以上の状態交差を起こし、反応途中で電子状態の特性も大きく変化することがわかった。更にこのような点を踏まえ、多重水素移動反応に関与する構造異性体、中間体、遷移状態の構造を決定した。これまで DNA 塩基対の多重水素移動反応には不透明な部分が多かったが、これに関して一つの指針を与える結果となった。

#### (5) 水素結合ネットワーク内の多重水素移動反応の研究

この研究では、複数個のフッ化水素が水素結合によって連結した1次元的なネットワーク内を玉突き衝突のように水素原子が端から端へ移動する多重水素移動反応を解析した。この問題は、生体内のプロトン輸送のモデル系とも考えられる。解析の結果、このような反応を起こすためには片方の端に水素原子(プロトン)を置いただけではだめで、両端に水素の受容体や供与体が存在することが不可欠なことがわかった。またこの反応は、まず受容体側のフッ化水素の水素原子が移動し、それに伴い隣のフッ化水素の水素原子が移動してくるということを繰り返す水素引き抜き型の反応メカニズムであることがわかった。

## 5、主な発表論文等

〔学会発表〕計6件

①「化学反応におけるポテンシャルエネルギー

一曲面の記述とモデル化」

志田 典弘、石川 博敏

分子科学討論会(札幌コンベンションセンター) (2011. 9. 21)

②「反応経路の数学 -配位空間の Gradient Extremal, 位相空間の Generalized Valley -」

志田 典弘

化学反応経路探索シンポジウム「化学反応経路探索のフロンティア」(招待講演)  
(北海道大学理学部) (2011. 9. 24)

③「酢酸-エタノール錯体における2重水素移動反応についての理論的研究」

藤澤 祐樹、志田 典弘

分子科学討論会(東京大学本郷キャンパス) (2012. 9. 18)

④「ギ酸2量体の電子励起状態に関する高精度な分子軌道計算」

陳 東輝、志田 典弘

分子科学討論会(京都テルサ) (2013. 9. 24)

⑤「7-アザインドール-水錯体の  $S_1$  状態における多重水素移動反応の理論的研究」

藤澤 祐樹、志田 典弘

分子科学討論会(京都テルサ) (2013. 9. 24)

⑥「CASPT2、MRCI 法によるギ酸2量体の電子励起状態に関する理論的研究」

陳 東輝、志田 典弘

分子科学討論会(広島大学 東広島キャンパス) (2014. 9. 24)

## 6、研究組織

(1) 研究代表者

志田 典弘 (SHIDA Norihiro)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 226127