

プロトネイテッドベンゼンにおけるプロトン移動ダイナミクス

(東大院工) 牛山 浩

【序】 最も基本的な化学反応の一つであるプロトン移動は、従来、骨格や溶媒分子の運動に比べて極めて速いため断熱的取り扱いができ、1次元の反応座標に沿って理解できると考えられていた。しかし、近年の実験技術の進歩で、プロトンの運動は、振動・回転といったゆっくりとした運動や電子の早い動きとも相互に影響しあい、単純な1次元の断熱ポテンシャル面上の力学として理解できないことが指摘されるようになった。複数の振動・回転モードや溶媒の運動が協力してプロトンを移動させる「集団運動」は、水分子クラスターなど、水素結合で結ばれた分子集合体でも観測される可能性がある。我々は、こうしたプロトン移動反応における協同現象の解明に向け、第一原理 MD 法を用いて研究を行っており、5 - メチルトロポロンにおける分子内プロトン移動やギ酸二量体における二重プロトン移動反応の詳細な反応機構を解明してきた。また、早い電子の運動とプロトンがカップルする系を取り上げ、電子の運動を量子力学で、また、核の運動を古典力学で共に時間発展させる「量子古典混合法」を用いて研究を進めてきた。こうした研究を基礎に、現在我々の研究室では、エレクトロニクスの次世代技術として「プロトニクス」の確立を目指し、燃料電池や水素吸蔵といった応用を意識したプロトン移動反応の研究を分子論の立場から積極的に推し進めている。本発表では、芳香族化合物の求電子置換反応の反応中間体としても重要視されているプロトネイテッドベンゼンにおけるプロトン移動反応(図1参照)を取り上げ、第一原理動力学方を用いて理論の立場からベンゼン環上でのプロトン移動の反応機構を調べた結果について報告する。

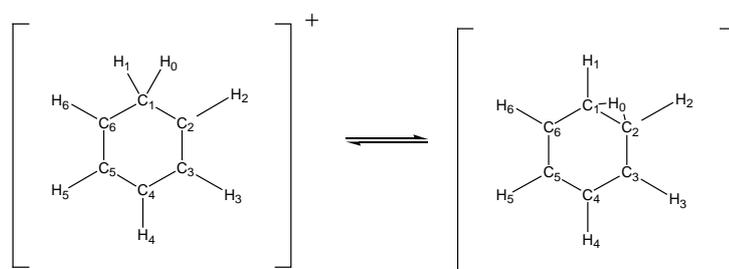


図1 プロトネイテッドベンゼンにおけるプロトン移動反応

【方法】 本研究では、電子の運動は核の運動より早い極限を仮定し、電子の運動は直接時間発展することなく断熱的に取り扱い、量子化学計算と第一原理分子動力学法を用いてプロトン移動反応を詳細に調べた。各種計算方法と基底関数を用いて活性化エネルギーの高さを評価し、実験で分かっている活性化エネルギー(7.2~9.6 kcal/mol)を再現するように、以下の電子状態の計算はすべてMP2/6-31G(d)でレベルで行うこととした。核の運動の初期条件として、ゼロ点振動分のエネルギー(3.26 eV) + 過剰なエネルギー(1.0 or 2.0 eV)を並進運動量と角運動量をゼロとなるよう

に各運動モードに与えて、500fsの時間発展を行った。特に反応に伴う炭素の SP^2 混成と SP^3 混成軌道を組み替えに注目して、プロトン移動の反応機構の詳細を調べた。

【結果と考察】 実際に得られるトラジェクトリーでは、1つのプロトンが移動する結果、プロトン移動が引き続いて起こる場合や、あるプロトン移動が玉突き的に他のプロトンを押し出す結果、全体としてプロトンが移動して行く移動形態が見つまっているが、始めにシンプルな単一のプロトン移動を取り上げ、各種物理量の変化を調べた(図2)。この例では、 $t=200-250$ fs(図中の縦点線)でプロトン(H0)が、C1からC2へと移動する(原子番号は図1を参照)。このプロトン移動と共に、H1とH2のベンゼン環に対する位置が変化し、H1は面上に、H2は移動するプロトンと反対側に移動する。それと同時に、C2-C3の結合長とC6-C1の結合長が入れ替わり、また、C2とC1の電子密度が変化。このことから、プロトン移動に伴い、プロトンが移動しなくなったC1の SP^3 混成軌道が SP^2 混成へと変化し、新しくプロトンがやってきたC2は、 SP^2 混成軌道が SP^3 混成軌道へと変化したことがわかる。この例では、プロトンの移動はベンゼン環の電子状態と非常に強くカップルしており、プロトンの移動がベンゼン環を構成する炭素の SP^2 SP^3 混成軌道の組み換えを引き起こすことが分かった。

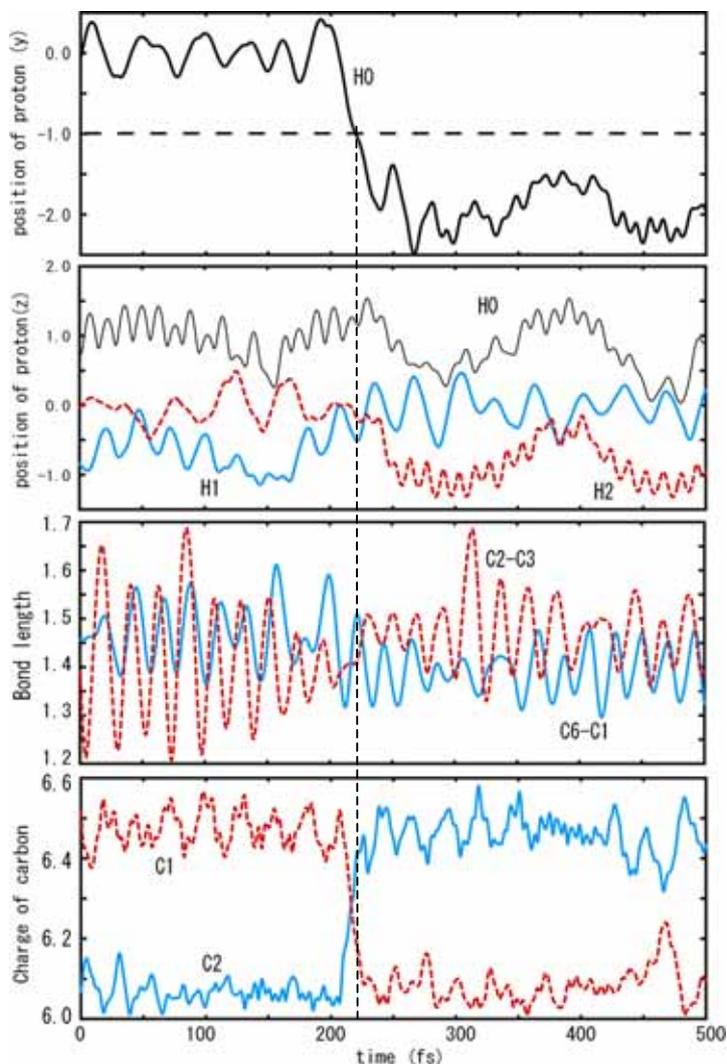


図2 プロトン移動と各種物理量の変化

【まとめ】 以上、本要旨では非常にシンプルな運動を取り上げ、プロトンの運動と電子状態の変化について述べた。当日は、上述のような複雑な反応機構に関してもサンプル数を増やして統計的な議論を展開すると共に、全体としてプロトンがベンゼン環上を回転する可能性についても議論する予定である。