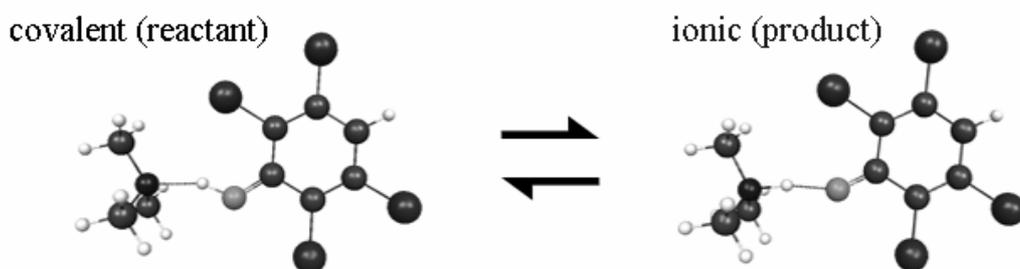


2P124

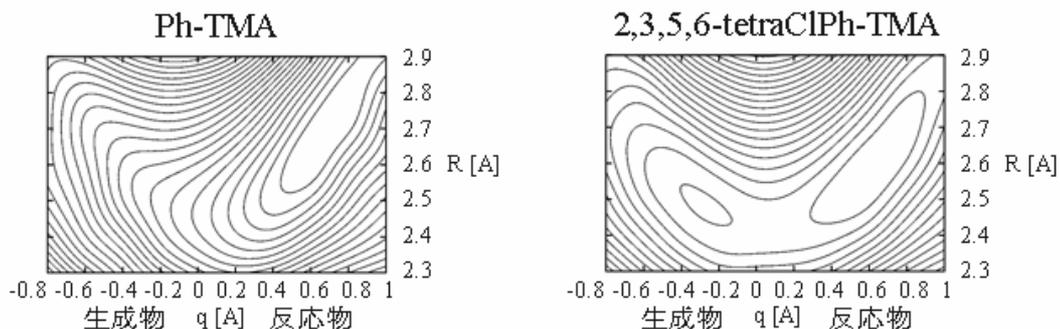
## 極性溶媒中 Phenol-Amine 錯体内におけるプロトン移動反応のダイナミクス

(京大院理) 青野信治, 加藤重樹

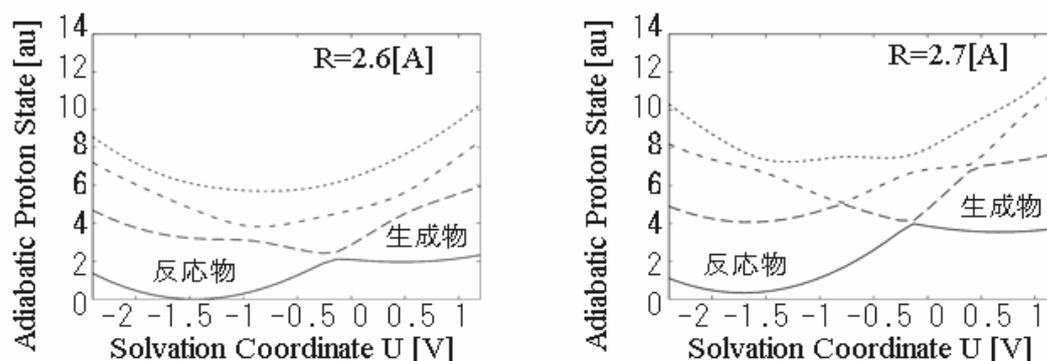
電子的基底状態における proton 移動反応が極性溶媒中にて起こる系として知られている phenol-amine 錯体のモデル計算として、methyl chloride 溶媒中 phenol の Cl 基置換体である 2,3,5,6-tetrachlorophenol-trimethylamine 錯体系を研究対象とし、reference interaction site model self-consistent field (RISM-SCF) 法を用いた計算により得た平衡自由エネルギー面に基づいて、proton 移動反応において溶媒運動がどのように影響を与えるのか、反応のダイナミクスの解析を行う。気相中においては共有結合性構造が安定となり single well 型のエネルギー面をもつが、極性溶媒中では溶質-溶媒間の静電相互作用を通してイオン性構造の安定化が相対的に増す為、溶媒の静的効果として反応における安定な生成物が存在するのかに影響を与える。一方で共有結合性構造とイオン性構造の両方で周囲の溶媒平衡分布が異なる為、反応速度のような動的な性質を考える上で、特に溶媒分布の変化が反応へと与える影響を重要な要素と考える必要がある。methyl chloride 溶媒中の非 Cl 基置換 phenol-amine 錯体は、特に溶質を 3 点の heavy-light-heavy 系とした経験的ポテンシャル面に基づき構成される Azzouz-Borgis モデルによって自由エネルギー面が得られており、反応速度を求める様々な手法の適用系として用いられている。しかしながら RISM-RHF/MP2 法から得た計算結果によると反応物と生成物のエネルギーが同程度になるには溶媒和によるイオン性構造の安定化だけでなく、Cl 置換基による Phenol 自体のプロトン親和性の低下という 2 つの要因を必要とする事が示唆されており、計算量が増えるものの本研究では Cl 基置換体での proton 移動反応を扱う。



proton 移動反応に伴う溶質の電子状態と周囲の溶媒分布という 2 つの変化を記述する為、電子の動的相関の効果も取り入れた RISM-RHF/MP2 法を用いて得られた自由エネルギー面を基に、溶質構造に対して安定なエネルギーを与える平衡分布から揺らいだ溶媒分布の下での非平衡自由エネルギーを定義し、溶質の核座標と溶媒座標、それらに共役な運動量により反応面ハミルトニアンを構築する。今回研究の解析に用いるハミルトニアンは proton 移動において大きな変化を伴う proton-phenol 間と proton-amine 間の距離差  $q$ 、また phenol-amine 間の距離  $R$  という 2 つの自由度を large amplitude motion (LAM) に取り、残る全ての分子内座標に関しては small amplitude motion (SAM) として補正的な調和振動子項として扱う事にした。またもう 1 つプロトン移動に大きな影響を与える溶媒からの効果に関しては、溶質サイトに掛かる溶媒からの静電ポテンシャル  $U$  を自由度とした溶媒座標を選択する事によって反応面ハミルトニアンを得た。



動的相関を取り入れた RISM-RHF/MP2 法から得られた平衡自由エネルギー面の形状は phenol-amine 間の距離  $R$  に対して大きく歪曲している為、錯体間の距離  $R$  が変化した場合にそれがダイナミクスへと与える影響も大きい事が示唆されているが、特に本研究の場合は heavy-light-heavy 系として両端の phenol-amine は proton に比べて非常に重い為、まずは  $R$  が proton 移動反応が起こる間に変化しない場合を仮定し、特に反応物から生成物への溶媒座標  $U$  とそれに追従する  $q$  の量子準位の変化に着目してダイナミクスの解析を行う事に決めた。その際の電子状態変化は断熱的な仮定を行い、量子化する proton 運動  $q$  に比べて遅い運動である溶媒座標  $U$  は古典的に取り扱う事にした。溶媒座標  $U$  として溶質サイトの数だけ自由度を持つので取り扱う溶媒座標の数を減らす為、分子内座標の場合と同様に反応において重要なものを選択する。実際に固定した  $R$  の下で、反応物から生成物にかけての平衡溶媒座標  $\bar{U}$  の変化を調べると線形近似が proton 移動領域にて成り立っている事が確認でき、残りの直交自由度は緩和過程においてその役割を果たすと考えられるが、簡素化の為にこの1つの溶媒座標の LAM の時間発展とそれに対する proton 準位の変化を調べる事にした。



$R$  を断熱変数とした反応速度の  $R$  依存性を求める事で熱的統計平均から反応速度が求まる。反応物に最適な平衡分布から生成物に最適な平衡分布へと変化していく間のある溶媒分布において反応物と生成物の透熱準位のエネルギーが一致する transition state (TS) 構造が存在し、その準位が proton の反応障壁よりも低い場合は反応がトンネル的に起こり、非断熱的な取り扱いを必要とする。proton の反応障壁の高さやカップリングの大きさを含めて、非断熱効果の有無や反応物の励起状態が与える影響も  $R$  に依って異なり、非平衡自由エネルギーを基にした反応面ハミルトニアンに従い surface hopping 法を導入する事でダイナミクスを扱う。

【謝辞】京都大学グローバル COE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」より研究助成を賜りました事に感謝を致します。