

1P135

フェノール/フェノキシラジカルの電子・プロトン移動反応の メカニズムとその溶媒効果

(京大院・理) ○ 稲垣 泰一、加藤 重樹

[序] single step の電子・プロトン移動反応には 2 種類のメカニズム、Hydrogen Atom Transfer (HAT) と Proton Coupled Electron Transfer (PCET)、がある。HAT はその名の通り電子、プロトンは水素原子として一緒に移動するが、PCET は電子とプロトンで異なる軌道間を移動する。例えば、HAT では電子、プロトンは共に σ 軌道間を、PCET では電子は π 軌道間、プロトンは σ 軌道間を移動する。このような反応の典型的な例として電子状態計算によりフェノール/フェノキシラジカル (PhOH/PhO \cdot) の電子・プロトン移動反応が調べられてきた。

Siegbahn らはリボヌクレオチド還元酵素 R1 サブユニット内で起こるチロシン/チロシル結合体 (PhOH/PhO \cdot の系に類似) 内の水素移動反応は HAT メカニズムが優先されるとした¹。この反応の Transition State (TS) 構造は 2 つのベンゼン環がほぼ平行に重なりあっており、水素はその 2 つのベンゼン環の平面に垂直な方向に移動する。

一方、気相中での PhOH/PhO \cdot の反応は Mayer らによって調べられ、それは PCET メカニズムが有利であると報告された²。こちらの TS 構造は 2 つのベンゼン環が同一平面上にほぼ乗っている構造で、水素はその平面内を移動する。

このように PhOH/PhO \cdot の系は結果的には同じ反応でも 2 つのメカニズムを持っていると考えられる。これらの報告はすべて DFT(B3LYP) 計算での結果であるが、この反応はラジカル反応であり、また電子移動が関係しているため、反応メカニズムを調べるためには電子状態のより良い記述が必要となる。そこで今回はこの PhOH/PhO \cdot の電子・プロトン移動反応を高精度な電子状態計算で調べることにした。また、両メカニズムの活性化自由エネルギーに対する溶媒効果についても調べた。

[方法] CASSCF(11,10)/DZP レベルで反応物、TS の構造最適化を行い、エネルギーは MRMP により動的電子相関を含めて評価した。反応物、TS に対して CASSCF(11,10) レベルで振動解析を行ったが、 C_2 対称性を持つ TS 構造に対しては symmetry breaking instability が起こり正確に評価できなかつたため、これらの構造では state averaged CASSCF(11,10) 法を用いて振動解析を行った。また、溶媒効果を調べるために RISM-CASSCF/MRMP 法を用いた。溶媒は CH₃OH、CH₃CN、H₂O について比較した。

[結果] 気相中での TS 構造最適化により HAT、PCET 両メカニズムの TS 構造 (HAT-TS、PCET-TS) が B3LYP 計算と似た構造で同様に得られた。しかし、今回の計算では

構造的な束縛を一切かけずに HAT-TS が得られたという点で B3LYP 計算と異なっている。これは、B3LYP レベルでは HAT-TS 近くには定常点は存在しないが、CASSCF レベルでは存在するというを示している。Fig. 1 に気相中での各メカニズムの活性化エネルギーを示した。気相中では HAT-TS の方が約 4 kcal/mol 低い活性化エネルギーが得られたため、この PhOH/PhO \cdot の電子・プロトン移動反応は HAT メカニズムが有利であると考えられる。今回の研究と B3LYP 計算の結果の比較として HAT-TS の定常点の有無やその安定性について調べたところ、電子相関を含まない Hartree-Fock レベルであっても HAT-TS の構造は得られたため、その起源は引力として Hartree-Fock 交換相互作用がベンゼン環の間で働いているところにあるということが解った。もちろん、MP2 法などによって考慮される動的電子相関によってもベンゼン環の重なった構造をしている HAT-TS は大きく安定化される。

気相中と同様に溶液中での活性化自由エネルギーも同様に Fig. 1 に示した。溶液中での反応では両メカニズム共に気相中に比べ活性化自由エネルギーが上昇したが、PCET-TS よりも HAT-TS のほうがエネルギー的に安定であることは気相中と同じであった。従って、優先される反応メカニズムは気相中と同じ HAT メカニズムであると言える。しかしながら、メカニズムによる活性化自由エネルギー変化は CH₃OH、H₂O で顕著になる。Fig. 1 より HAT-TS では CH₃OH、CH₃CN、H₂O どれもほぼ同じ活性化自由エネルギーを持つが、PCET-TS では CH₃OH、H₂O は CH₃CN に比べ活性化自由エネルギーが大きくなるのがわかる。溶質の部分電荷、また溶質原子周りの溶媒原子の動径分布関数の結果から、これは HAT-TS では PCET-TS に比べ溶質-溶媒 (CH₃OH、H₂O) 間の水素結合が強く働いて、安定化に大きく寄与しているためだと考えられる。

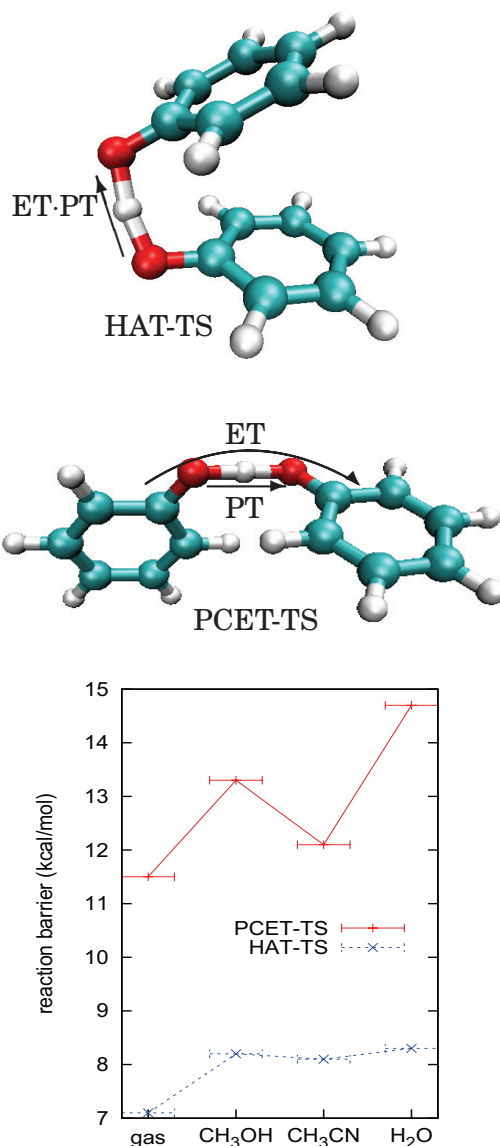


Fig. 1: 気相及び溶液中での活性化 (自由) エネルギー

[1] Siegbahn, P. E. M.; Eriksson, L.; Himo, F.; Pavlov, M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10622

[2] Mayer, J. M.; Hrovat, D. A.; Thomas, J. L.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142.