

## ユビキノール-トコフェロール間における 水素移動反応の理論的研究

(京大院理) ○ 稲垣 泰一、山本 武志、加藤 重樹

### 【序論】

フェノール類の電子・プロトン移動(EPT)反応は生体内反応という観点からだけでなく純粋に溶液内化学反応としても重要である。それは反応メカニズムとしては単に電子・プロトンが水素原子として移動する水素原子移動(HAT)という従来の反応メカニズムだけでなく、電子・プロトンが異なる軌道間を移動または遷移する電子共役プロトン移動(PCET)という反応メカニズムの可能性もあることで興味を持たれている。さらに溶液内反応として溶媒の EPT 反応への影響、またプロトンの量子効果という様々な点から理論的研究の対象となっている。フェノール類の EPT 反応の中でもエタノール中でのユビキノール-10 (UbiqH)と5,7-ジイソプロピル トコフェロキシル ラジカル (Toc $\cdot$ )の反応は実験によって速度論的同位体効果(KIE)が大きいこと(〜20)、そして通常とは逆の温度依存性(inverted KIE)をもつことが報告されているため特に興味深い[1]。しかし、実験では反応メカニズムの解析や inverted KIE の解釈などはされておらず、理論でも inverted KIE をもつ系を対象とした研究は少ない。そこで本研究では UbiqH-Toc $\cdot$ の系について反応メカニズム、そして特異な反応速度に関する現象を理論的に説明することを目的とした。今回は反応メカニズム、そして気相中、溶液内での静的な特徴について報告する。

### 【計算方法】

UbiqH、Toc $\cdot$ 分子は非常に長いアルキル鎖を持っている。このアルキル鎖は反応中心からは十分離れている。また、反応中心と共役系を形成しているわけではない。そこで計算コスト削減のため、今回はアルキル鎖をメチル基に変えて UbiqH、Toc $\cdot$ をモデル化した(図1)。構造最適化、振動数計算では DFT 法(B3LYP, MPW1K)を採用し、基底系として DZP を使用した(ただし、OH 以外の H に関しては分極関数は外した)。溶液内での自由エネルギープロファイルについては RISM-SCF 法を用いて評価した。

### 【結果・考察】

まずは気相中での結果である。この系の EPT 反応は最初に水素結合錯体を形成するところから始まると考えられる。この錯体形成による安定化エネルギーは B3LYP、MPW1K それぞれ4.8、4.9 kcal/mol であった。さらに水素結合錯体を基準とした反応熱、活性化エネルギーはそれぞれ2.7、6.3 kcal/mol (B3LYP)、3.3、13.5 kcal/mol

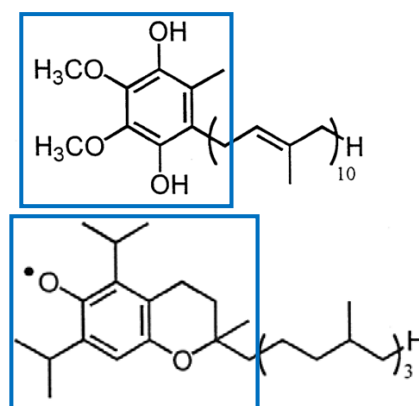


図1. UbiqH(上)、Toc $\cdot$ (下)

(MPW1K)であった。これらの値は、すべてゼロ点エネルギー補正したものである。この結果より、この系の反応は吸熱反応であることがわかる。反応熱に関して直接の実験値はないが、ベンゼン中の UbiqH と TocH の解離エネルギー(実験値)から推測される値は0.6 ~ 4.1 kcal/mol であるので、どちらの汎関数においてもこの結果はまずまずの一致を示している。一方で活性化エネルギーに関しては B3LYP と MPW1Kの間では大きな差がある。実験値で確認されている大きな KIE の値が示すように、反応においてプロトンのトンネリングが非常に良く効いているということを考えると、B3LYP の活性化エネルギーは、溶液内で溶媒効果により活性化エネルギーが大きくなることを期待したとしても、かなり過小評価されていると考えられる。さらに、固有反応座標(IRC)を計算し、電子・プロトンのドナー酸素、アクセプター酸素間距離(R)と水素原子のドナー酸素、アクセプター酸素に対する相対距離( $r = r(\text{O}_U\text{-H}) - r(\text{O}_T\text{-H})$ )を変数とする2次元でのポテンシャルエネルギー曲面を描いた(図2)。その結果から TS 付近(X)ではドナー、アクセプター間の距離はまったく変わらず( $R \sim 2.4 \text{ \AA}$ )、移動する水素原子の座標変化のみが見られた。よって主にこの領域で水素原子(プロトン)のトンネリングが起こっていると考えられる。また、反応メカニズムとして本研究の系が HAT か PCET どちらのメカニズムに分類されるか調べるため、 $\pi$ 電子(移動電子)の分布の変化と反応の非断熱性を解析した。 $\pi$ 電子の分布の変化では、SOMOにおける電子の分布に注目した。その結果 TS 前後で電子分布は Ubiq 側から Toc 側へ急激に変化していることがわかった。この傾向は水素原子として TS 付近で電子分布が滑らかに変化する HAT と異なり、PCET の特徴的な電子遷移を示していると考えられる。反応の非断熱性の解析からもこの系は PCET に近い特徴を持っていることが確認された。

上記の詳細な結果に加え、溶液内での反応については当日発表する。

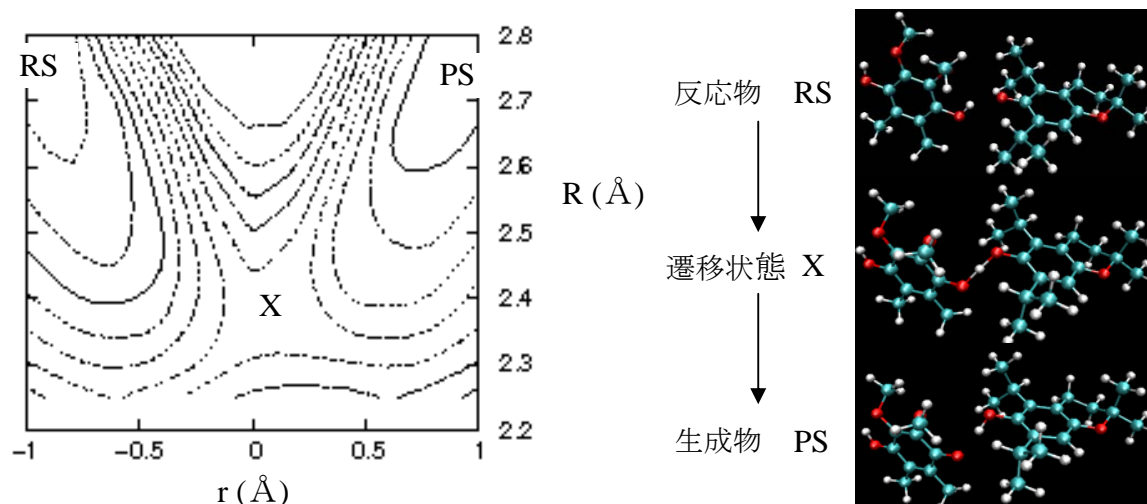


図2. UbiqH-Toc $\cdot$ の2次元ポテンシャルエネルギー曲面(左)と反応物(RS)、遷移状態(X)、生成物(PS)の構造(右)

【謝辞】 本研究は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」の助成を受けました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】 [1] S. Nagaoka, Y. Nishioku, and K. Mukai, *Chem. Phys. Lett.* 287, 70, (1998)