

## ポルフィセンの二重プロトン移動に関する理論的研究

○吉川武宏<sup>1</sup>, 菅原修一<sup>1</sup>, 高柳敏幸<sup>1</sup>, 志賀基之<sup>2</sup>, 立川仁典<sup>3</sup>  
 (埼玉大院<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup>, 横浜市大院理<sup>3</sup>)

プロトン移動反応はシンプルな反応でありながらも溶液中や生体内といった様々な場面で重要な役割を担っている。ポルフィセンは分子内で多重プロトン移動を起こす系として知られており、これまで実験・理論ともに多くの議論がなされてきた。過去の研究から、ポルフィセンは二つの反応経路が存在することが分かっている(Fig. 1)。一方は最安定である *trans* 構造から二次の遷移状態構造(SS)を経て、*trans* に至る協奏的過程(concerted)である。もう一方は *trans* から遷移状態構造(TS)を経て準安定な構造異性体である *cis* 構造になり、再び TS を経て *trans* に至る段階的過程(stepwise)である[1]。最近 Vdovin らは LIF の実験において低温では concerted が支配的ではないかと主張しているが決定的ではなく、それらの経路はどちらが支配的なのか、それらに対する温度効果など未だ不明な点が残っている[2]。

プロトンのような軽い粒子が移動する系では、零点振動エネルギーやトンネル効果といった量子効果を考慮する必要がある。そのため、核運動を量子論的に扱うとどのようなプロトン移動経路を経るのかに興味を抱き、プロトン移動反応におけるメカニズムを理解するために量子効果を表現できる経路積分分子動力学(PIMD)計算を実行した。PIMD 法は、環状に繋いだ複数の擬似粒子の集合(ビーズ)として核を表すことで、分子の運動を熱的かつ量子的に捉えることができる(Fig. 2)。本研究では、半経験的分子軌道法である PM6 法のポテンシャルを用いた PIMD 計算と古典動力学(MD)計算を行い、メカニズムを明らかにするとともに量子効果の重要性や温度効果を議論した[3]。

Fig. 3 は、温度 300 K と 500 K での PIMD 計算で得られたプロトン密度分布(左上(a), 左下(b))と MD 計算で得られた密度分布(右下(c))である。横軸、縦軸はそれぞれ  $r_1-r_2$ ,  $r_3-r_4$  としており、プロトンが  $N_1(N_3)$  側に分布しやすいか、または  $N_2(N_4)$  側に分布しやすいかが分かる。また図中の記号 ●, ■, ×, + はそれぞれ *trans*, *cis*, TS, SS 構造の位置を表しており、*trans* と *cis* を結んでいる線は IRC である。まず PIMD 計算でのプロトン密度をみると、*trans* や SS での密度は高いのに対し、*cis* の密度は低い。このことは、核を量子論的に扱うと concerted が主なメカニズムであることを示している。これは LIF の実験を支持する結果である。次に MD 計算でのプロトン密度をみると、PIMD 計算とは対照的に SS での密度は低く *cis* での密度が大きい。このことは古典的な範囲では stepwise が主であることを示している。また、PIMD 計算での温度変化をみると、高温では *cis* の密度が大きくなり stepwise なプロトン移動反応が起こる可能性が上がることを示唆している。以上より、ポルフィセンの詳細な反応メカニズムは量子論と古典論で全く異なることを見出した。

- 
- [1] Z. Smedarchina, M. F. Shibli, O. Kühn, A. Fernandez-Ramos, *Chem. Phys. Lett.* **436** (2007) 314-321.  
 [2] A. Vdovin, J. Waluk, B. Dick, A. Slenczka, *ChemPhysChem*, **10** (2009) 761-765.  
 [3] T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* (in press).

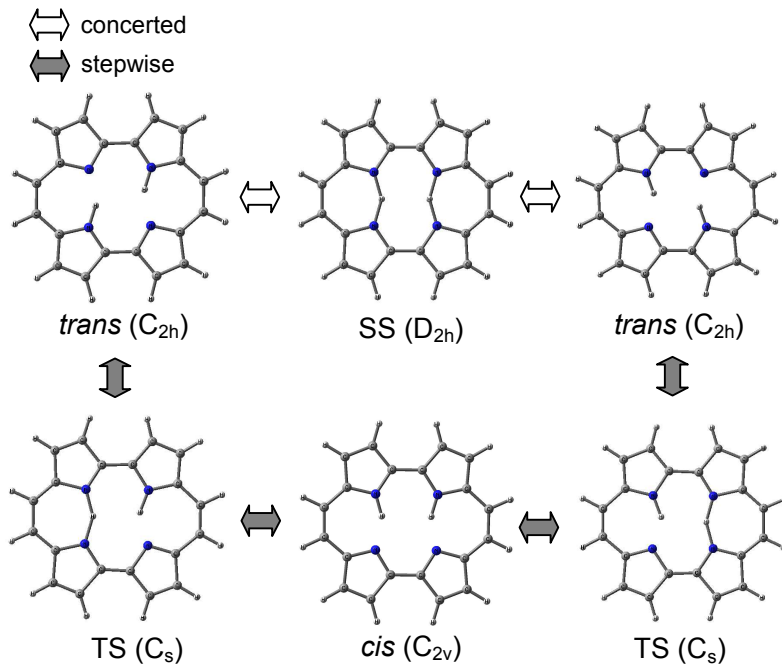


Fig. 1 ポルフィセンの反応機構。

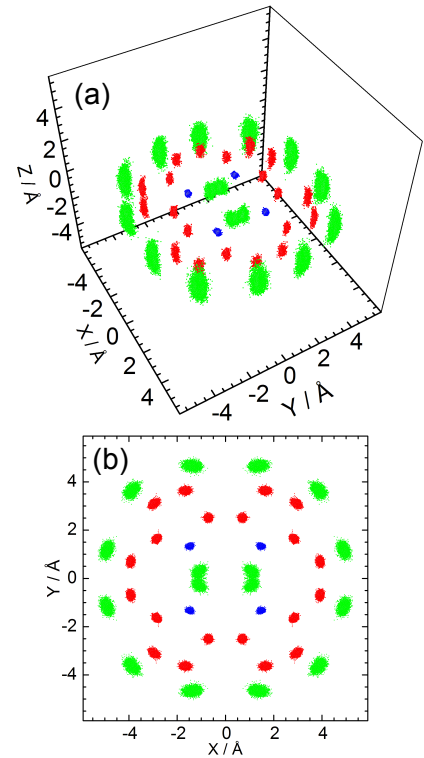


Fig. 2 PIMD 計算から得られた(a) 3次元密度分布図と(b) 2次元分布図。

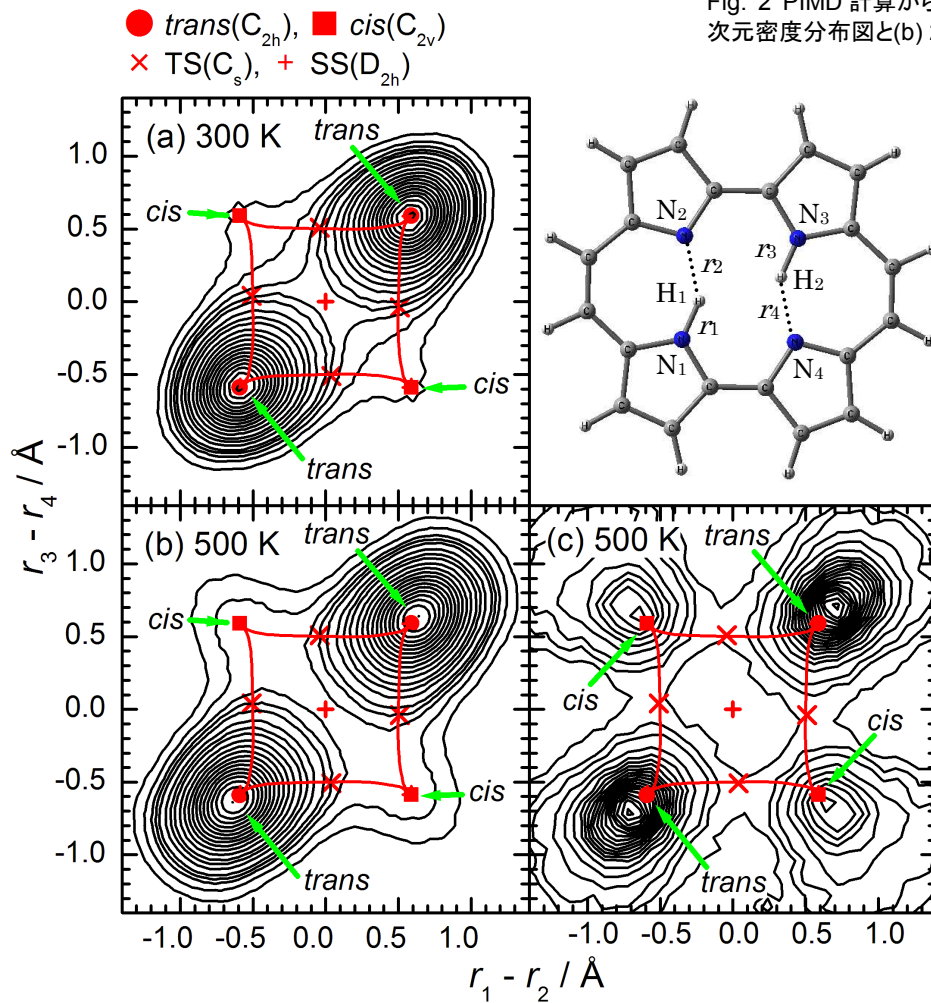


Fig. 3 PIMD 計算と MD 計算から得られたプロトン密度分布図。(a), (b)はそれぞれ 300 K と 500 K での PIMD 計算結果であり, (c)は 500 K での MD 計算から得られた結果である。