

溶液内におけるフェノール誘導体の 電子・プロトン移動反応の理論的研究

(京大院理) ○ 稲垣泰一、山本武志

【序論】フェノール類の電子・プロトン移動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はなく、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。また、溶液内反応では溶媒の反応への影響、さらにはプロトンの量子効果というような様々な点から理論的研究の対象となっている。フェノール類の電子・プロトン移動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 トコフェロキシラジカル (Toc•)(Fig. 1)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)、そしてそれが通常と逆の温度依存性(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• の系の反応メカニズム、反応速度について理論的に詳しく調べることを目的とした。今回は平衡溶媒和、断熱的電子・プロトン移動反応を仮定したカノニカルな遷移状態理論によって速度定数の計算を試みた。

【計算方法】自由エネルギー曲面は電子状態計算にDFT(MPW1K)法を用いた3D-RISM-SCF法によって計算した。遷移状態理論による速度定数の表現は次式となる。

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{\hbar} \frac{Q_u^\ddagger Q_v^\ddagger}{Q_R} \exp \left[-\frac{\Delta G_{\text{eq}}}{k_B T} \right]$$

u 、 v はそれぞれ反応座標に直交する基準振動座標、溶媒座標を表し、 Q_f は自由度(または状態) f の分配関数を表す。 κ は透過係数で ΔG_{eq} は反応物と遷移状態の平衡自由エネルギー差である。 κ は今回は semiclassical multidimensional small-curvature tunneling 法[2]によって計算する。

【結果・考察】まずエタノール中での UbiqH-Toc• の系の自由エネルギープロファイルを示す(Fig. 2)。これより反応はわずかに吸熱(3.1 kcal/mol)であり、UbiqH と Toc• の水素結合による complex 生成の安定化も小さい(1.7 kcal/mol)ことがわかる。この自由エネルギープロファイルでは溶質分子の構造 \mathbf{R} は各停留点で固定されており、多数の溶媒分子の統計平均のみをとって自由エネルギー $G(\mathbf{R})$ としているので、溶質分子の振動、回転等の統計分布が入っ

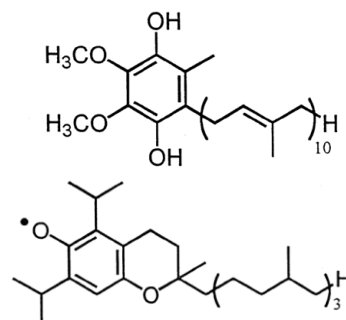


Fig. 1. UbiqH(上)、Toc•(下)

ていない。溶質分子を剛体回転子+調和振動子モデルで近似して溶質分子からの自由エネルギーへの寄与も考慮すると水素結合による complex 生成の安定化はなくなり (Fig. 2 より約 10 kcal/mol 上昇)、反応障壁 (isolated reactants と transition state の自由

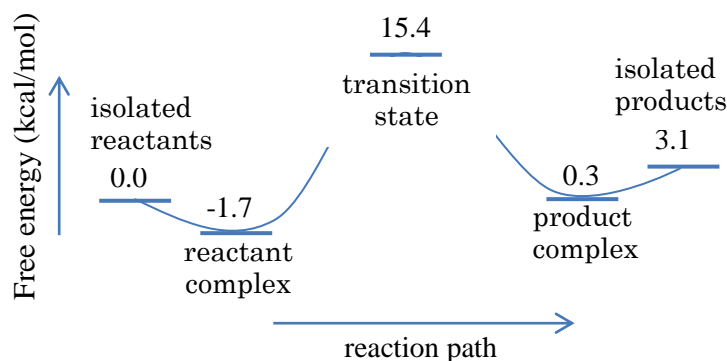


Fig. 2. 自由エネルギープロファイル

エネルギー差)はかなり高くなる (Fig. 2 より約 6 kcal/mol 上昇)。次に small-curvature tunneling 法による κ の計算に必要な IRC 計算の結果を Fig. 3 に示す。(a) は IRC に沿った自由エネルギー曲線を表している。この系では遷移状態 ($s = 0$) 付近で自由エネルギーの急激な上昇が見られる。 $|s| < 0.5$ の領域は障壁の厚さがかなり薄いのでトンネリングの効果が十分に期待される。また、(b) よりこの領域はドナーアクセプター間距離がほぼ一定でプロトン座標が大きく変化する領域に対応していることがわかる。よってここがトンネリング領域となっており、 κ の計算に重要な領域となる。また Fig. 3 では溶液中のプロファイル (赤線) に加えて気相中でのプロファイル (緑線) も示している。溶媒は移動電子がドナー側、またはアクセプター側に局在化した状態を強く安定化し、その状態をできる限り保持しようとするので遷移状態への自由エネルギーの上昇が気相中よりも急になる。一方、(b) からはドナーアクセプター原子間距離とプロトン座標は溶液中と気相中であまり変わらない経路を通ることがわかる。速度定数 k 、透過係数 κ などの結果は当日発表する。

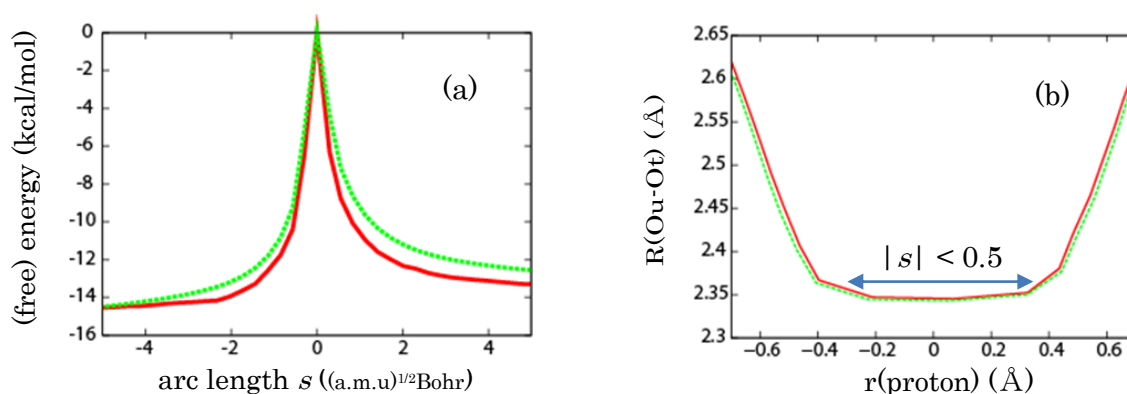


Fig. 3. (a) IRC に沿った自由エネルギー曲線、(b) プロトン座標 r とドナーアクセプター原子間距離 R の 2 次元 IRC マップ

【謝辞】本研究はグローバル COE プログラム 「物質科学の新基盤構築と次世代教育国際拠点-統合された物質科学」の助成を受けました。

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

[2] Y. P. Liu, G. C. Lynch, T. N. Truong, D. H. Lu, D. G. Truhlar, B. C. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2408, (1993)