

プロトネイティッドベンゼンにおける  
 プロトン移動ダイナミクスに関する理論的研究  
 (東大院・工) ○黒木 彩香、牛山 浩、山下 晃一

## 【はじめに】

プロトン移動反応は最も基本的な化学反応であり、近年では軽いプロトンの速い運動と重い分子骨格のゆっくりとした運動とのカップリングが注目されている[1]. プロトネイティッドベンゼン( $C_6H_7^+$ )におけるプロトン移動反応(最安定状態と遷移状態の構造をそれぞれ図 1(a), (b)に示した)では、炭素原子の電子軌道は水素原子が 2 つ結合すると  $sp^3$  混成軌道, その他は  $sp^2$  混成軌道になるため、プロトンの移動に伴って混成軌道の組み換えが起こる. 本研究では *ab initio* 分子動力学計算を用い、軌道の組み換えとプロトンの移動とのカップリングに着目して、反応のメカニズムを明らかにした.

## 【計算方法】

平衡状態から各原子を動かした 284 種類の異なる初期構造から、分子の並進・回転運動を止めて *ab initio* 分子動力学法によるステップ幅 0.2 fs, ステップ数 2500 のマイクロカノニカルシミュレーションを行い、計 700 回のプロトン移動のパスを得た. 全エネルギーはゼロ点振動エネルギー + 0.5 eV とした. 計算レベルは MP2/6-31G(d,p)とした.

## 【結果】

トラジェクトリ中の構造から、移動するプロトンの位置を表すパラメータ  $\eta$  と炭素が形成する軌道を定義し、それらの関係を実際のトラジェクトリ中で追うことにより、プロトン移動反応のメカニズムを調べた.

## プロトンの位置

トラジェクトリ中のプロトン炭素-炭素結合方向での位置を図 1(c)に従って

$$\eta = R_{MH^7} \cos(\theta_{H^7MC^2})$$

と定義した.  $H^7$ は移動するプロトン,  $C^1$ ,  $C^2$ はプロトンが結合している炭素と次に結合する炭素であり,  $M$ は $C^1$ と $C^2$ の midpoint,  $R_{MH^7}$ は $MH^7$ 間距離,  $\theta_{H^7MC^2}$ は線分 $MH^7$ と $MC^2$ のなす角である. プロトンは,  $\eta < 0$  のとき $C^1$ に,  $\eta > 0$ のとき $C^2$ にそれぞれ結合しているとみなした. つまりプロトン移動は $\eta = 0$  ( $\theta_{H^7MC^2} = \pi/2$ )のときに起こると定義した.

上記の定義に基づいて MD の結果からプロトンの炭素への滞在時間の分布を計算し、単分子反応における調和振動子近似から得られる分布と比較することにより、滞在時間の短いプロトン移動反応が過剰に起きていることがわかった. トラジェクトリ中で $\eta$ がとる値を詳細に調べると、プロトンが一方の炭素から隣の炭素に移動して数十 fs 滞在してもとの炭素に再び移動するといった、ふたつの炭素間での往復運動が原因であることが示唆された.

## 炭素が形成する軌道

プロトネイティッドベンゼンの最安定状態と遷移状態の構造である図 1(a)と(b)とを比較すると、移動するプロトン $H^7$ の位置のみならず $H^7$ と同一の炭素原子に結合する水素原子 $H^1$ の位置にも明らかな違いがある. この水素原子の位置と炭素の軌道の状態との対応を考えた. 図 1(c)において反時計回りに $C^iC^jC^k$ を選び、その法線ベクトルを $\mathbf{n}_{C^iC^jC^k}$ とすると、 $\mathbf{n}_{C^iC^jC^k}$ とベクトル $C^jH^i$ とがなす角 $\kappa$ は

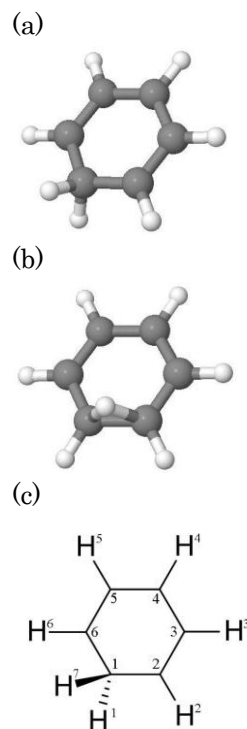


図 1  
 プロトネイティッドベンゼン  
 (a) 最安定状態 (b) 遷移状態  
 (c) 各原子の番号

$$\kappa = \cos^{-1} \left\langle \mathbf{n}_{C^i C^j C^k}, \frac{\overline{C^j H^j}}{\| \overline{C^j H^j} \|} \right\rangle$$

となる。炭素 $C^j$ の軌道が $sp^2$ である場合、 $H^j$ は $C^i C^j C^k$ を含む平面に近い位置に存在するので、 $\kappa \cong \pi/2$ のとき $C^j$ は $sp^2$ 混成軌道であるとみなすことができる。すべてのトラジェクトリ中の7つすべての水素原子について計算した角度 $\kappa$ の頻度分布において、 $\kappa \cong \pi/2$ の部分をガウス関数で近似し、平均 $\mu$ と分散 $\sigma$ を用いて、 $\mu - 2\sigma \leq \kappa \leq \mu + 2\sigma$ の範囲を $sp^2$ 混成軌道、その他を $sp^3$ 混成軌道と定義した。

#### プロトンの位置と炭素の軌道との関係

ふたつの炭素間にプロトンが頻繁に存在する現象がみられるトラジェクトリに沿って、移動するプロトン $H^7$ の位置 $\eta$ と移動に関与する炭素 $C^1$ と $C^2$ の上記のように定義した軌道の状態の変化を調べ、横軸に時間をとりそれぞれ青線、赤線を用いて図2(a)に示した。プロトン $H^7$ は、 $\eta \cong -1$ では $C^1$ 、 $\eta \cong 1$ では $C^2$ の近傍に存在する。赤線は、 $sp^2$ 混成軌道である炭素が $C^1$ であるか、 $C^2$ であるか、両方であるかを示し、赤線が途切れた領域では両方 $sp^3$ 混成である。図2(a)において $\eta$ が $\eta \cong 0$ となる30~60 fsの部分に着目すると、 $C^1$ 、 $C^2$ ともに $sp^2$ 混成軌道を形成している。そのため、プロトンはどちらの炭素にも結合することができず、遷移状態の構造のようにふたつの炭素の間に存在すると考えられる。

移動するプロトンの位置 $\eta$ の頻度分布を、 $sp^2$ 混成軌道を形成する炭素原子が $C^1$ の場合、 $C^2$ の場合、 $C^1$ と $C^2$ 両方の場合、 $C^1$ 、 $C^2$ ともに $sp^3$ 混成軌道を形成している場合とに分けると、図2(b)のようになった。少なくともひとつの炭素が $sp^3$ 混成軌道を形成していることを示す赤線以外のヒストグラムから、移動するプロトンは近くに $sp^3$ 混成軌道を形成する炭素が存在する場合はその炭素に結合できる位置に存在すると言える。両方の炭素が $sp^2$ 混成軌道を形成している赤線のヒストグラムからは、トラジェクトリの例と同様にいずれの炭素にも結合できないプロトンが炭素間に存在していることがわかった。

以上の考察により、プロトンの短時間の滞在時間から示唆される複雑な運動は、炭素が $sp^2$ 混成軌道を形成することによりプロトンの結合を妨げることが原因であり、炭素の軌道の組み換えがプロトンの運動を強く支配していることが明らかになった。

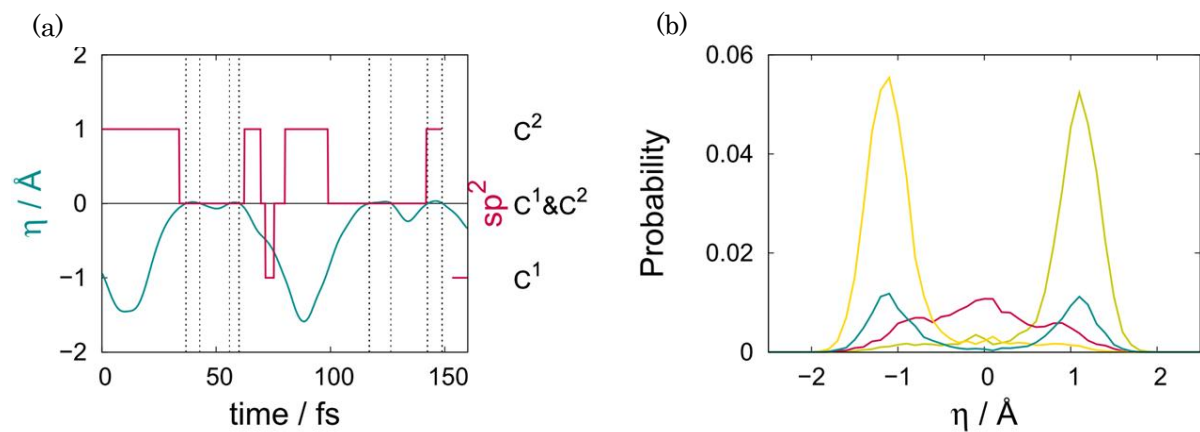


図2 プロトンの位置と軌道の組み換えの関係

(a) トラジェクトリの例

(b) 軌道の状態ごとに分割したプロトンの位置 $\eta$ の頻度分布

$sp^2$ 混成軌道を形成している炭素: —  $C^1$ , —  $C^2$ , —  $C^1$ と $C^2$ ,

— いずれも $sp^3$ 混成軌道