

牛山 浩・高塚 和夫
(東京大学大学院総合文化研究科)

1、はじめに

最も基本的な化学反応の一つであるプロトン移動は、従来、骨格や溶媒分子の運動に比べて極めて速いため断熱的取り扱いができ、1次元の反応座標に沿って理解できると考えられていた。しかし、近年の実験技術の進歩で、プロトンの運動は、振動・回転といったゆっくりとした運動や電子の早い動きとも相互に影響しあい、単純な1次元の断熱ポテンシャル面上の力学として理解できないことが指摘されるようになった。複数の振動・回転モードや溶媒の運動が協力してプロトンを移動させる「集団運動」は、水分子クラスターなど、水素結合で結ばれた分子集合体でも観測される可能性がある。我々は、こうしたプロトン移動反応における協同現象の解明に向け、第一原理 MD 法を用いて研究を行っている。本討論会では、5-メチルトロポロンにおける分子内プロトン移動に対する他の振動モードの影響について報告する。

2、プロトン移動反応と骨格の変化

実験でメチル基の回転と水素移動が強くカップルしていると指摘されている5-メチルトロポロン(図1)における分子内水素移動反応[1]を取り上げ、水素移動とトロポロン骨格の運動やメチル基の回転運動との相互作用の様子を詳細に調べた。

プロトン移動の様子を見やすくするため、水素の位置を表す座標

$$\zeta = r_{\text{O2-H}} \cos(\theta_{\text{O1-O2-H}}) / r_{\text{O1-O2}}$$

を導入する。この座標系では、 $\zeta = 0.5$ のとき

に、水素の移動が起こる。右に軌道の例を示した(図2(a))。この場合、時刻 $t = 7$ fs で1回目の移動が起こるが、すぐにプロトンはもといた場所に戻る。そして、次に移動すると($t = 25$ fs) そのまま、新しい場所で振動を始める。プロトン移動に伴う、骨格の単結合(C1) 二重結合(C2)の時間変化を図2(b), (c)に示した。2回目の移動の後、プロトン移動前は単結合だったCCの結合長C1が、移動後には、二重結合に対応するCCの結合長

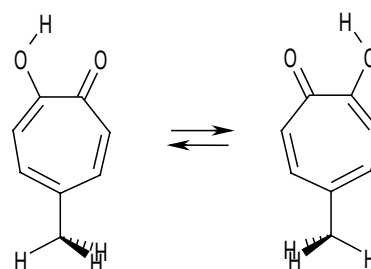


図1 5-メチルトロポロンにおける分子内水素移動反応

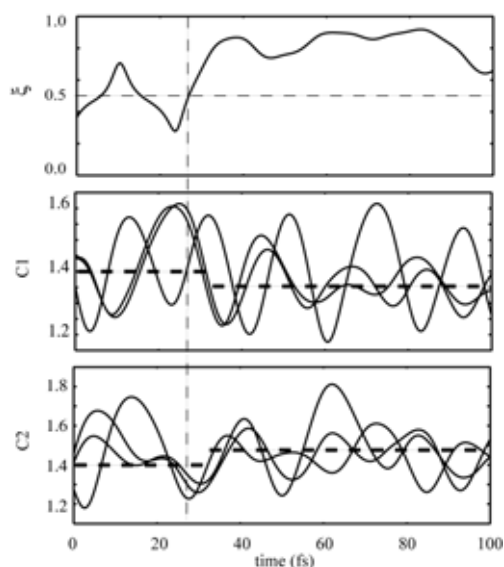


図2 プロトン移動と結合距離の変化

に変化する。同様に、プロトン移動に伴い、二重結合が単結合に変化し、互変異性が完了する。こうした、分子内の結合交代が、移動したプロトンを安定化しているのが分かる。

3、プロトン移動反応と電子分布の変化

次に、水素移動に伴う電子分布の変化を調べた。図3に、(a) プロトン移動の直前、(b) 直後、(c) 7 fs 後の電子分布と分子構造を書いた。ここでは、分子面から少しはなれた場所での電子分布の変化をプロットし、主に π 電子の動きに注目した。プロトン

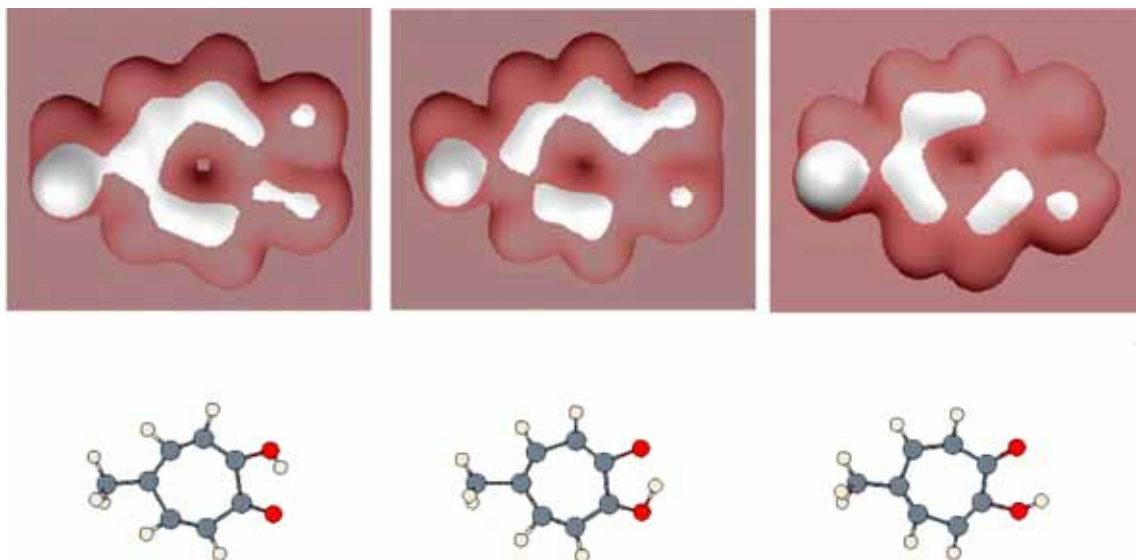


図3 プロトン移動に伴う、電子分布と分子構造の変化

移動の直前は、反対のCOが二重結合になっており、七員環面外の二重結合部分に多くの電子が分布している(図3a)。プロトンが移動すると、COの単結合、二重結合の組換えが起こるが、骨格部分の電子分布はそのままである(図3b)。その後、骨格の結合長の変化とともに、 π 電子の分布が変化し、7 fs 後には、骨格の単結合、二重結合の組換えが完了する(図3c)。その後、この π 電子の広がりの変化が引き金となり、ゆっくりとメチル基の回転が始まることが分かった。

4、おわりに

第一原理 MD 法を用いて、分子内のプロトン移動反応の反応機構を詳細に調べた結果について報告した。早いプロトンの運動とゆっくりとした骨格の運動は強くカップルしており、プロトン移動が引き金となり、骨格内での結合長の変化を引き起こす。それと同時に、 π 電子の分布が変化し、メチル基の回転がゆっくりと始まることが分かった。以上のことから、メチル基の回転とプロトン移動は、実験での指摘と異なり、直接強くカップルしておらず、炭素骨格を介して弱く相互作用していると結論できる。

[1] K. Nishi et al. J. Chem. Phys. **109**, 1589 (1998); K. Nishi et al. J. Chem. Phys. **111**, 3961 (1999).