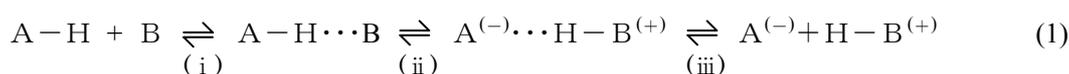


溶液中におけるプロトン移動反応の理論的解析

(金沢大理) ○加藤信彦、後藤英貴、井田朋智、遠藤一央

プロトン移動は化学、生物学において重要な役割を果たしている。例えば、水素結合系におけるプロトン移動は、水素結合性結晶における相転移現象に深くかかわっているし、有機化学反応における酸・塩基反応や、生体中の酵素触媒反応の反応素過程として重要である。これまでプロトン移動における電子状態や、ダイナミクスを解明するために多くの研究が行われているが、その分子レベルでの詳細はまだよく分かっていない。その原因として、プロトンの量子力学的性質(プロトントンネリング)や、移動過程における周囲との相互作用(溶媒分子、分子内(間)振動、...)が、その反応機構をより複雑なものにしているためであると考えられる。

プロトン移動反応は次の3つのステップで進行する。



(i)は encounter complex の形成過程、(ii)はプロトン移動過程、(iii)は complex の解離過程である。反応速度を決定するのは(ii)の過程であり、プロトンのポテンシャルは Figure 1 に示すような double well potential (DWP) で表される。この DWP はプロトンの座標以外に2つの座標によって特徴づけられている。1つは A-B 間の距離である。これは水素結合の伸縮振動の座標に対応している。一般に A-B 間の距離の変化は、DWP のポテンシャル障壁の高さに影響を与える。水素結合が強いほど、つまり A-B 間の距離が短いほどポテンシャルの高さは低くなり、逆に距離が長くなると水素結合が弱くなり、障壁は高くなる (Figure 2 (a), Figure 3 (a) 参照)。また、ポテンシャルの形状は溶媒分子の座標にも依存する。周囲の溶媒との静電的な相互作用は水素結合のダイポールを変化させる可能性があるからである。このような溶媒分子の運動に伴う分極揺らぎは、DWP の対称性に影響してくる。例えば、 Figure 2 (b), Figure 3 (b) に示すように、最初是非対称のポテンシャルでプロトンが片側の極小点に局在化していても、溶媒の分極揺らぎによりポテンシャルが対称となりプロトン移動が促進される可能性がある。

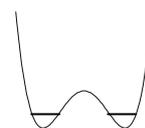


Figure 1 Proton double-well potential

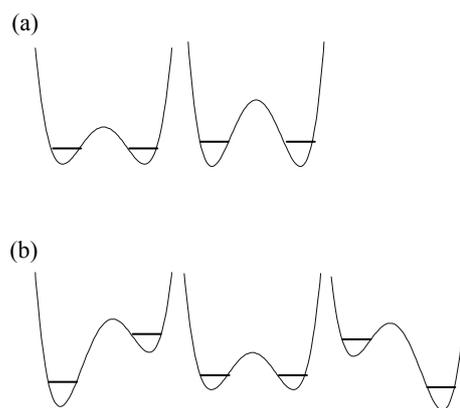


Figure 2 Proton double-well potential in the nonadiabatic limit.

(a) Influence of intra- or intermolecular distance.

(b) Illustration of the solvent induced asymmetry.

したがって、プロトン移動反応を扱う場合には、プロトンの座標以外に、分子内(間)振動に関する座標及び溶媒の運動に関する座標を考慮した反応ポテンシャルを考えなければならない。

一方、プロトンの移動過程は、DWP のポテンシャル障壁の高さによっても変わってくる。1 つは、水素結合が弱いためにポテンシャル障壁が高く、プロトンの振動準位が DWP のそれぞれの極小点に局在化している場合である。このとき、プロトン移動は、プロトントンネリングが支配的となる (nonadiabatic limit)。この場合、ポテンシャルが対称のときにもっともトンネルが起こりやすく、

nonadiabatic limit においては、溶媒効果が移動速度に大きく影響する。逆に、水素結合が強い場合はポテンシャル障壁が低く、プロトンの振動準位は障壁よりもわずかに高くなる。このときの移動過程はプロトントンネリングではなく断熱的な機構となる (adiabatic limit)。ポテンシャルが対称のときはプロトンの振動準位が障壁よりも高いために、プロトンは非局在化しているが、非対称になるとどちらか一方の極小点に局在化する。この場合は溶媒効果以外に、ポテンシャル障壁の高さも重要となるため、分子内(間)振動の効果も移動速度に与える影響は大きくなる。いずれの場合も、Figure 2 (b)、3 (b)に示すように、ポテンシャルの形が変化することにより反応が進行するため、移動機構の解明には溶媒及び振動のダイナミクスを取り入れた理論的解析を行う必要がある。

本研究では、溶媒および分子内(間)振動のダイナミクスを考慮したプロトン移動反応について理論的に考察する。溶媒および分子の核の自由度は調和振動子の連続体として表す。このとき、プロトンの振動準位に直接結合する核の座標と、その座標に結合し、熱浴として振る舞う座標とに分けて考える。これらの mode は核の運動についての情報を持つ熱浴のスペクトル密度によって決定される。この model を用いて密度行列の時間発展を求め、プロトン移動の速度定数を決定する。理論の詳細および解析結果は当日報告する。

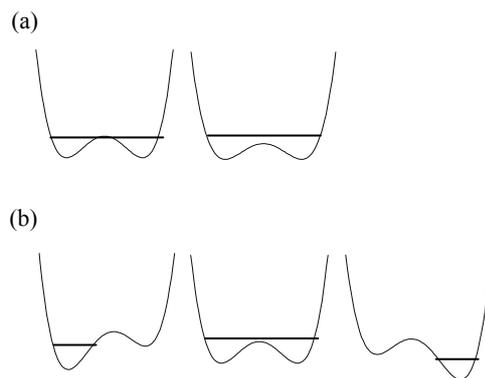


Figure 3 Proton double-well potential in the adiabatic limit.

(a) Influence of intra- or intermolecular distance.

(b) Illustration of the solvent induced asymmetry.