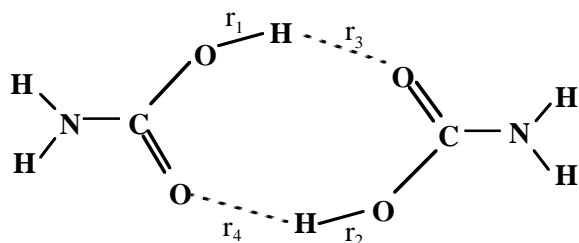


ギ酸二量体関連分子の二重水素移動反応メカニズムに関する理論的研究(2)

(名工大院工¹、名工大工²) 志田 典弘¹ , 丸山 智美²

【序】ギ酸二量体 (FAD) は、最も小さなカルボン酸二量体であり、これまで多重水素移動反応のモデル系として理論・実験の両面から広く研究されて来た。昨年我々は、FAD の水素移動反応の二重水素移動反応を反応曲面法に基づく定常状態と波束の時間発展の理論計算により解析し、この反応が2つの水素が段階的に移動する非同期の反応メカニズムである事を示した。この結果は、これまでの反応が同期して起こると言う理解とは異なるため、また多重水素移動反応のメカニズムを理解するためにも大変に興味を持たれる。一般的に FAD を含めた水素移動反応は、反転二準位分裂に代表されるような微妙なトンネル効果が重要な役割を果たす事が知られている。しかしながら FAD の反応障壁 (~12kcal/mol) は、水素移動の反応障壁としてはかなり大きく、このためトンネル効果や反転二準位分裂 (~0.004cm⁻¹) も非常に小さく、波動関数の振る舞い以外に反応を特徴付ける有意の物性が見つからなかった。FAD の両端の2つの水素を電子受容体であるアミノ基で置換したカルバミン酸二量体 (CAD) は、FAD と同等な水素移動反応を持つが、FAD より遥かに大きなトンネル効果を持つ事が期待できる。また分子フレーム自体が大きく重くなる事により、水素移動反応の特徴がより際立つ事が期待される。そこで本研究では、CAD の二重水素移動反応のメカニズムを昨年に準拠した反応曲面法に基づく方法で解析し、その詳細、特に2つの水素移動の同期性を検討した。

【計算法】計算の枠組みには、反応曲面法を用いた。反応座標には、(1a)~(1d)の4個の対称座標を用い、他の自由度は逐次エネルギーが最低になるように最適化し反応曲面を定義した；



$$q_1 = (r_1 - r_3) + (r_2 - r_4) \quad (1a)$$

$$q_2 = (r_1 + r_3) + (r_2 + r_4) \quad (1b)$$

$$q_3 = (r_1 - r_3) - (r_2 - r_4) \quad (1c)$$

$$q_4 = (r_1 + r_3) - (r_2 + r_4) \quad (1d)$$

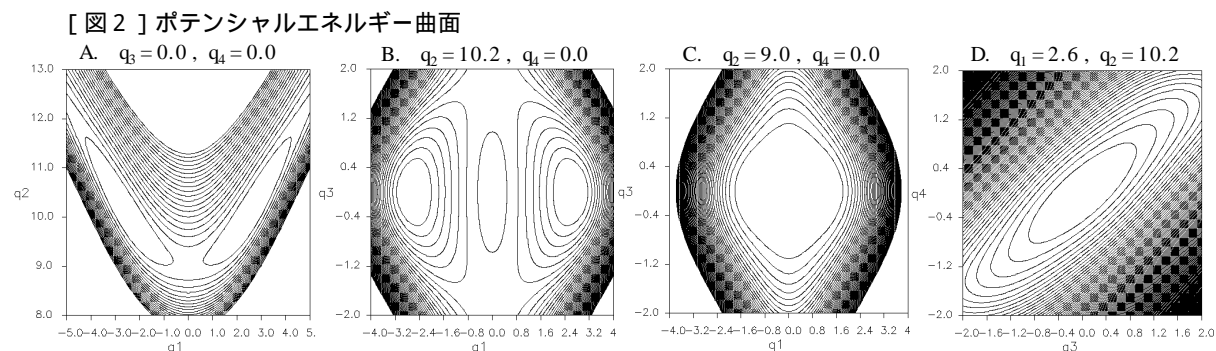
ここで(1a)~(1d)の座標は、それぞれ「2つの水素の対称な運動」、「2つのカルバミン酸の対称な相対運動」、「2つの水素の反対称な運動」、「2つのカルバミン酸の反対称な相対運動」を表す座標に対応する。電子状態の計算には HF 法と CCSD 法を用い、まず HF 法による制限付き最適化で反応曲面を定め、その反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を CCSD 法で求めた。基底関数には、Tatewaki 及び Duijneveldt の原子価2倍基底 + 分極関数を用いた。このような計算を483の独立な点で行ない、次のような解析関数で関数フィットした。

$$V(q_1, q_2, q_3, q_4) = \sum_{i(=even)} \sum_{j(=all)} \sum_{k(=even)} \sum_{l(=even)} C_{ijkl} q_1^i q_2^j q_3^k q_4^l + \sum_{r(=odd)} \sum_{s(=all)} \sum_{t(=odd)} \sum_{u(=odd)} C_{ijkl} q_1^r q_2^s q_3^t q_4^u \quad (2)$$

反応曲面 Hamiltonian の量子力学的固有解 (Φ) は、MCSCF 法的な基底関数展開法で求めた。波束 (Ψ) の時間発展は、以下のように波束を下から約5000個の固有解で展開する事により求めた；

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, q_4, t) = \sum_j C_j \exp(-i E_j t) \phi_j(q_1, q_2, q_3, q_4) \quad (3)$$

【結果と考察】図1は、反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面（PES）をいろいろな座標の部分空間で切り出して作画したものである。



A は、反対称な成分が0の部分空間で、水素移動反応に特徴的な二極小型の PES となっている。B,と C は、それぞれ平衡位置と遷移状態での2つの水素の対称運動と反対称運動のポテンシャルカップリングを表している。B において、 q_3 が0ではない2つの分岐する方向がエネルギー的に低くなっている事は注目すべき点である。D は、平衡位置での水素の反対称運動と分子フレームの反対称運動のポテンシャルカップリングを表している。PES の形状が斜になっている事から、これら2つの運動には強い相関がある事が解る。表1は、計算されたCADの反応障壁と反転二準位分裂を、FADの結果と共に示したものである。

【表1】

反応障壁と
反転二準位分裂

	反応障壁 (kcal/mol)	反転二準位分裂 (cm^{-1})
CAD	5.3	15.8
FAD	12.7	0.005

表1より、CADの反応障壁はFADに比べて半分以下であり、反転二準位分裂も 15.8cm^{-1} と充分大きな値を持っている事がわかる。そこで本研究では、この反転二準位分裂を指標として反対称運動がどのように水素移動反応に寄与しているのかを調べた。次にその一例を記す。表2は、反応座標の幾つかを平衡位置の値に固定した反応曲面の部分空間で、CADの反応障壁と反転二準位分裂を改めて計算したものである。

【表2】部分空間での反応障壁と反転二準位分裂

次元数	反応障壁 (kcal/mol)	反転二準位分裂 (cm^{-1})
3次元	q_1, q_2, q_3	5.3
	q_1, q_2, q_4	5.3
	q_1, q_3, q_4	25.1
2次元	q_1, q_2	5.3
1次元	q_1	25.1

表1、表2の比較より、CADの反転二準位分裂を正しく記述するためには、 q_1, q_2, q_3 の自由度を取り入れる事が必要な事が解る。 q_1 は水素移動を表す直接的な自由度であり、 q_2 は水素移動反応のような重-軽-重の系には不可欠な自由度であり、 q_3 は2つの水素移動の非同期性を表す自由度である。この3つの自由度が1つでも入っていない計算では、表1の4次元の計算結果と比べてオーダーさえも合わなくなってしまう。この事からも、CADの二重水素移動反応においては、明らかに2つの水素が段階的に移動する非同期の反応メカニズムが重要な寄与を持つ事がわかる。講演では、これ以外にも波束の計算結果も含めた、より詳細な報告を行なう。