

プロトン移動反応の反応経路

(東大院工) 牛山 浩

最も基本的な化学反応の一つであるプロトン移動反応は、分子を構成する他の原子や周りの溶媒分子の運動に比べて極めて早いため断熱的取り扱いができ、1次元の反応座標（経路）に沿って理解できると考えられてきた。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」を記述する反応経路を考える際には、こうした断熱的な取り扱いが良いはずがない。本シンポジウムでは、こうした断熱的な取り扱いが良くない系としてプロトン移動反応を取り上げ、反応機構解明に向け、我々が行ってきている取り組みを紹介したい。

はじめに5-メチルトロポロン（図1）やギ酸二量体を取り上げ、その基底状態の分子内・分子間のプロトン移動の反応機構を、第一原理分子動力学法を用いて調べた結果について報告する。

5-メチルトロポロンの研究では、プロトン移動とメチル基の回転の互変異性化反応と超共役を通じた量子力学的長距離カップリング機構を発見した。さらに、こうした量子力学的相互作用を利用した大規模構造転移反応や分子機械の可能性についても議論した。

次に、電子と核の運動の相互作用する系を扱うため、Ehrenfest 法に基づいた、核の運動を古典的に、また、電子の運動を量子論的に取り扱いながら核と電子を同時に時間発展を記述する方法を水分子とオキシニウムイオン間のプロトン移動に応用し、プロトンの運動と速い電子の運動が相互に及ぼし合う影響について調べた結果を報告する。電子基底状態ではプロトン移動が、電子励起状態では水素原子移動がそれぞれ起こることを明らかにし、励起状態の水素原子移動に伴う電子の移動は、水素原子移動と同じ向きに瞬間的に起こることが分かった。電子密度行列の成分解析などから、この電子移動は、水分子とオキシニウムイオンの酸素の π 軌道間の波動関数の重なりを利用して非断熱的に起こることを明らかにした。他にも断熱近似のレベルの研究では見られなかった新奇な現象をいくつも発見してきているので紹介する。

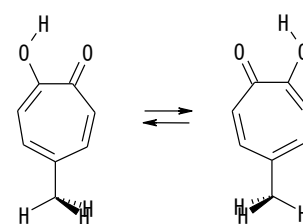


図1 5-メチルトロポロン

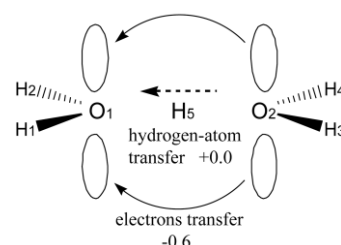


図2 第一電子励起状態における電子・核同時移動機構

参考文献

- [1] H. Ushiyama and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **115**, 5903-5912, (2001).
- [2] H. Ushiyama and K. Takatsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1237-1240, (2005).
- [3] H. Ushiyama and K. Takatsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 587-590 (2007).