

化学反応における領域同位体効果

(京大福井セ¹・京大院工²・京大ESICB³) ○矢田 達寛^{1,2}・春田 直毅^{1,2,3}・佐藤 徹^{1,2,3}
 Regional Isotope Effect in Chemical Reactions (¹*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*, ²*Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries, Kyoto University*) ○Tatsuhiko Yada^{1,2}, Naoki Haruta^{1,2,3}, Tohru Sato^{1,2,3}

A chemical reaction rate is known to be changed by isotope substitution such as deuteration. Such an effect can be utilized for organic syntheses¹⁾. In this study, we theoretically estimate the isotope effect depending on the region of isotope substitution. Taking zero-point energy and diagonal correction into account, we evaluate the isotope effect on an activation barrier and separate it into each atomic contribution, i.e. regional isotope effect, only based on vibrational analysis without any isotope substitutions. Our theoretical approach reproduces the experimentally observed decreased reactivity in the E2 reaction of deuterated 2-phenylethyl bromide with ethoxide²⁾ (Fig. 1(a)) as an example. Further, the estimated regional isotope effect on the activation barrier (Fig. 1(b)) enables us to suppress and enhance the reaction by varying the deuteration patterns for the reactants.

Keywords : Isotope effect; Deuterium; Zero-point energy; Diagonal correction; Quantum chemistry

化学反応速度は同位体置換によって変化することが知られており、こうした同位体効果はしばしば有機合成に利用される¹⁾。本研究では、分子のどの領域で同位体置換を行うと、どれだけの同位体効果が生じるかを理論的に明らかにする。そのため、同位体置換前の振動解析のみに基づいて、ゼロ点エネルギーと対角補正の両方を考慮した活性化障壁に対する同位体効果を求め、原子毎の寄与に分割して領域同位体効果を評価した。これにより、例えば、重水素化された2-フェニルエチル臭化物とエトキシドのE2反応²⁾ (Fig. 1(a))において、実験で観測される反応性の低下を再現することができる。また、領域同位体効果を評価することで (Fig. 1(b))、重水素置換の仕方によっては、反応を抑制できるだけでなく、促進できることも分かった。

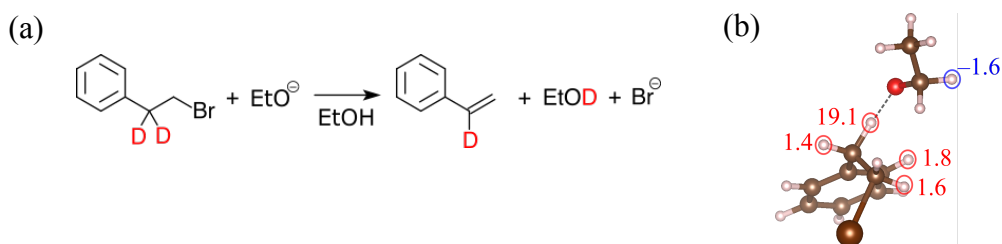


Fig. 1 (a) E2 reaction of deuterated 2-phenylethyl bromide with ethoxide²⁾ and (b) atomic contributions to the isotope effect on its activation barrier in meV, on the assumption that each hydrogen atom is replaced by a deuterium.

- 1) M. Miyashita, M. Sasaki, I. Hattori, M. Sakai, K. Tanino. *Science* **2004**, 305, 495.
- 2) W. H. Saunders, Jr., D. H. Edison. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 138.