

## ONIOM 分子動力学法による $\text{PtH}(\text{H}_2)[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2^+$ 錯体の 水素分子の動的挙動に関する理論的研究

(広島大院理, 広島大 QuLiS) 松原 世明

【序】 分子全体の熱運動がその機能と大きく関わっている生体高分子に応用するため、ONIOM 法をさらに発展させた、ONIOM 分子動力学(MD)法を開発し、酵素への応用を行ってきた。<sup>1-3</sup> その結果、反応性と深く関わっている、環境の動的効果という新たな概念を見いだした。ONIOM-MD 法によって、酵素反応ばかりでなく、嵩高い置換基を持つ有機金属錯体反応でも、同様に、環境の動的効果が反応と深く関わっていることが分かった。<sup>4</sup> 今回は、代表的な水素分子配位錯体  $\text{PtH}(\text{H}_2)[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2^+$  の水素分子の挙動における t-Bu 基の環境の動的効果について解析した。その研究成果を報告する。

【計算】 計算は、ONIOM-MD 法を組み込んだ HONDO プログラムを用いて行った。ONIOM 法は、分子全体を QM 部分と MM 部分に 2 分割する 2-layered ONIOM を用いた。QM 部分は、 $\text{PtH}(\text{H}_2)(\text{PH}_3)_2^+$  とし、ホスフィン配位子の置換基は、MM 部分とした。ONIOM-MD 計算は、ONIOM(HF:MM3) レベルで、温度一定で行った。原子核の座標の時間発展は、ONIOM グラジエントを用い、ニュートンの運動方程式を解いて行った。

【結果】  $\text{PtH}(\text{H}_2)[\text{P}(\text{t-Bu})_3]_2^+$  錯体では、トランス位に  $\text{H}^+$  が存在するため、図 1 に示したように、 $\text{H}_2$  は、水素分子として配位する。 $\text{H}_2$  分子は、 $\text{R}=\text{H}, \text{Me}$  の場合、P-Pt-P

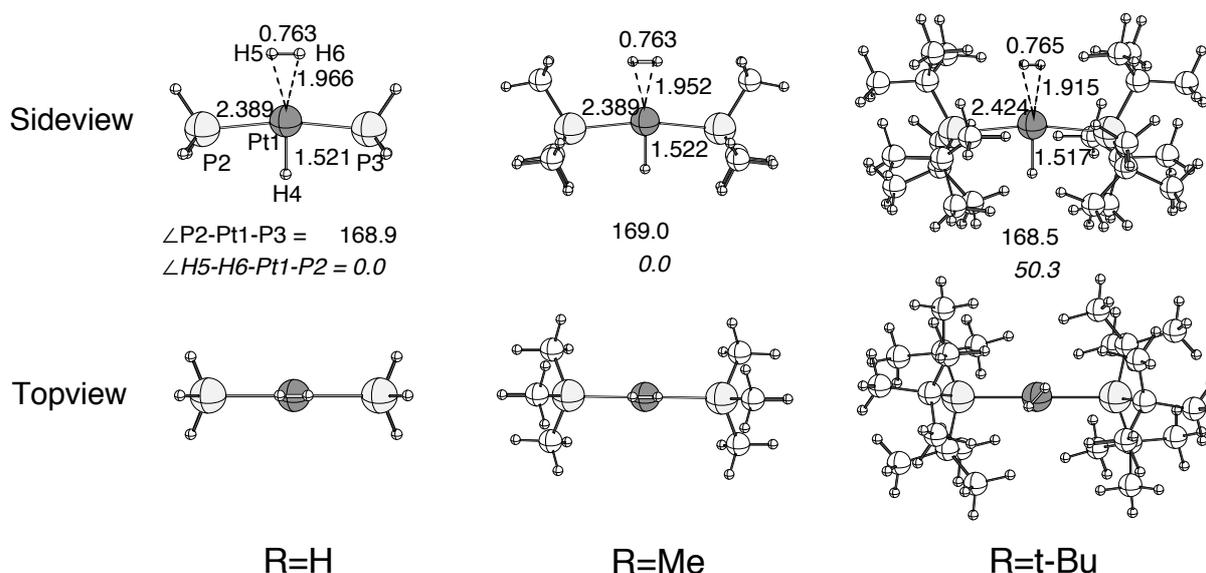


図 1.  $\text{PtH}(\text{H}_2)(\text{PR}_3)_2^+$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{t-Bu}$ ) 錯体の ONIOM 法による最適化構造 (Å & degree) .

平面上に配位するが、R=t-Bu の場合は、立体効果により、P-Pt-P 平面から 50°ほどずれている。

ONIOM-MD 法により、同条件でシミュレーションを行ったところ、R=t-Bu の場合のみ H<sub>2</sub> 分子の脱離が起こった。図 2 に、PtH(H<sub>2</sub>)[P(t-Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体の場合の構造パラメータの変化を示す。41.9 ps 後に H<sub>2</sub> 分子が脱離している。ここで、Pt-H<sub>2</sub>、H5-H6、Pt-H4 の距離がある傾向を持って変化していることが分かる。Pt-H4 結合の振動が大きくなると、Pt-H<sub>2</sub>、H5-H6 結合の振動も大きくなっている。この傾向には、H<sup>+</sup>(H4) 配位子のトランス影響が反映されている。H<sub>2</sub> 分子と同様に H<sup>+</sup>も t-Bu 基の熱揺らぎによって生じる環境の動的効果によって、大きな摂動を受けている。そのため、トランス影響が大きく反映され、t-Bu 基から H<sub>2</sub> 分子に加わる大きな力も手伝って、H<sub>2</sub> 分子は Pt 原子上で激しく回転するが、最終的に、Pt 原子から脱離する。

また、t-Bu 基の場合の H<sub>2</sub> 分子の挙動は、活性サイトのエネルギーの揺らぎによって理解できる。熱揺らぎによって生じる環境の動的効果によって、反応部分のエネルギーの揺らぎは、大きくなる。これは、反応部分の温度が高くなったことを意味する。そのため、反応性は高くなる。独自に導出した、エネルギーの揺らぎと反応性を結びつけた **Matsubara の式**<sup>4</sup>を用い、環境の動的効果が反応性に及ぼす影響を明らかにした。詳細は、当日発表する。

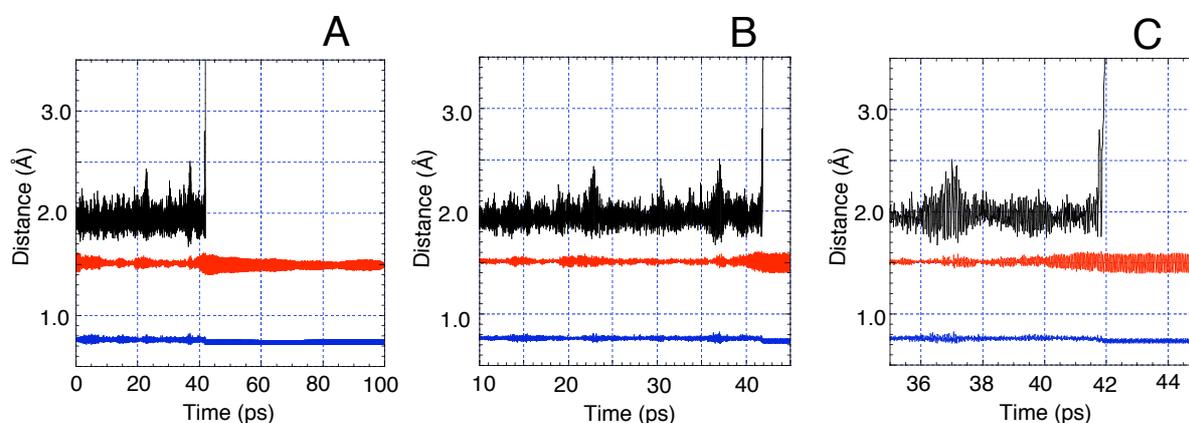


図 2. PtH(H<sub>2</sub>)[P(t-Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>錯体の ONIOM-MD シミュレーション (200 K) における構造パラメータの変化. 黒: d(Pt1-H5), 赤: d(Pt1-H4), 青: d(H5-H6). A, B, C は、異なったタイムスケールで表示.

#### 【参考文献】

- (1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- (2) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Phys. Chem. (B)*, **111**, 9965-9974 (2007).
- (3) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- (4) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. (A)*, in press.