

(広島大院理, 広島大 QuLiS) ○松原 世明

近年、ONIOM-分子動力学(MD)法を開発し¹、酵素¹⁻³や嵩高い置換基をもった有機金属錯体^{4,5}に応用し、大規模分子反応の量子化学的分子動力学シミュレーションに成功した。大規模分子では、反応は、部分的な反応領域で起こるため、反応部分と環境部分に分割できる。したがって、反応性は、環境の効果を考慮して反応部分で評価することによって、より正確に予測できる。

Pt 錯体の H₂ 脱解反応の ONIOM 法と ONIOM-MD 法による反応部分のポテンシャルエネルギー変化を図 1 に示す。反応性を決めるパラメーターは、3 つ考えられる。(1)平均エネルギー、(2)エネルギーの揺らぎ、(3)活性化エネルギーである。活性化エネルギーが小さく、平均エネルギーとエネルギーの揺らぎが大きければ、反応はより進行し易くなる。エネルギーの揺らぎが反応を手助けする事は、1940 年に Kramers によって指摘された。平均エネルギーとエネルギーの揺らぎは、互いに連動しており、エネルギーの揺らぎが大きくなれば、平均エネルギーも大きくなる。そこで、エネルギーの揺らぎに着目する。

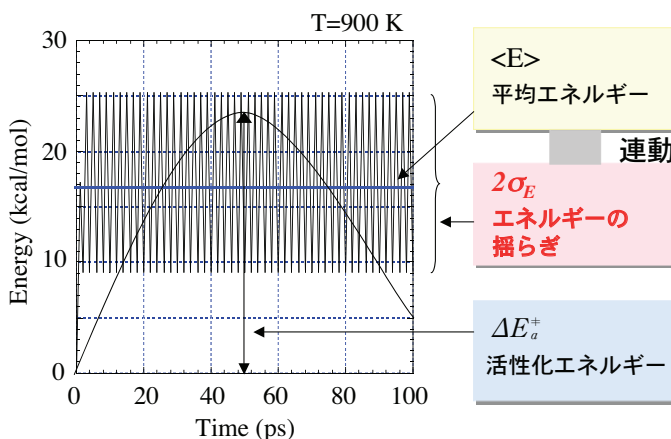


図 1. *cis*-H₂Pt[P(t-Bu)₃]₂ → H₂ + Pt[P(t-Bu)₃]₂ 反応の ONIOM 法による反応部分のポテンシャルエネルギープロフィールと ONIOM-MD 法による反応部分のポテンシャルエネルギー変化. 反応部分は、*cis*-H₂Pt(PH₃)₂.

活性化エネルギーは、これまで考慮されてきたが、エネルギーの揺らぎは、考慮されてこなかった。化学反応理論に反応性を決定する新たな因子としてエネルギーの揺らぎを導入し、大規模分子の反応性の理論的予測法について議論する。反応部分の活性化エネルギーは、ONIOM 法、反応部分のエネルギーの揺らぎは、ONIOM-MD 法で求めた。

反応性を評価するために、反応速度定数に着目した。しかし、アレニウスの式では、エネルギーの揺らぎの因子が直接含まれていない。そこで、エネルギーの揺らぎを導入し、式 1 を導出した。

$$k = A \exp\left(-\sqrt{\frac{f}{2}} \frac{\Delta E_a^+}{\sigma_E^0}\right) \quad (1)$$

f は、自由度である。温度 T がエネルギーの揺らぎ σ_E^0 で置き換えられただけで、式 1 そのものは、アレニウスの式と同等である。 σ_E^0 は、 T に比例して変化する量である。但し、式 1 は、反応部分についての式であり、速度定数を決める因子は、反応部分についてのものである。これがアレニウスの式と異なる重要な点である。アレニウスの式は、分子全体を取

り扱うために提案されている。しかし、大規模分子の反応性の予測は、反応性を決定する因子である反応部分の活性化エネルギーとエネルギーの揺らぎに環境の効果を考慮して行なわなければいけない。

電子的効果、立体的効果といった従来の静的効果は、活性化エネルギーで考慮される。さらに、図2に示すように、エネルギーの揺らぎに動的効果を考慮しなければいけない。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増加する。この新規な効果は、ONIOM-MD法により示された(図3)。環境の動的効果を考慮すると、

式1は式2に書き換え

られる。 $\delta\sigma_E$ は、エネルギーの揺らぎの増加分である。分子全体の温度 T しか含まないアレニウスの式では、この効果は考慮されていない。つまり、アレニウスの式は、分子全体が反応部分であるような小さな分子にしか適用できない。

環境の動的効果の反応速度定数への寄

$$k = A \exp\left(-\sqrt{\frac{f}{2}} \frac{\Delta E_a^\ddagger}{\sigma_E^0 + \delta\sigma_E}\right) \quad (2)$$

与の一例を図4に示す。環境の動的効果によって、反応速度定数が著しく増加することが分かる。環境部分が大きな大規模分子では、環境の動的効果の寄与が重要になると考えられる。当日は、式2を大規模分子に応用して得られる反応性に関する新たな知見を議論する。

【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)*, **112**, 9886-9894 (2008).
- (5) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. (A)*, **113**, 3227-3236 (2009).

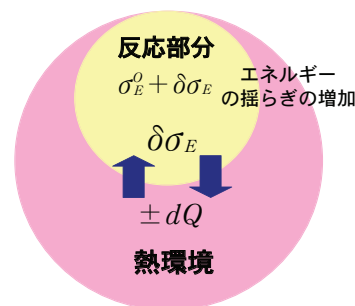


図2. 環境の熱エネルギーの出入りにより反応部分のエネルギーの揺らぎが増加する。(環境の動的効果)

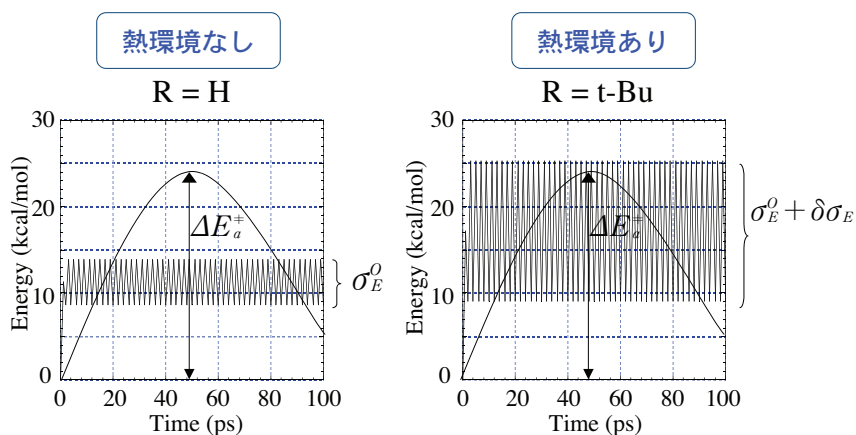


図3. ONIOM-MD シミュレーションで示された $\text{cis-H}_2\text{Pt}(\text{PR}_3)_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{Pt}(\text{PR}_3)_2$ の反応部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎ。環境の動的効果によって、揺らぎは $\delta\sigma_E$ だけ増加。反応部分は、 $\text{cis-H}_2\text{Pt}(\text{PH}_3)_2$. $T=900\text{ K}$.

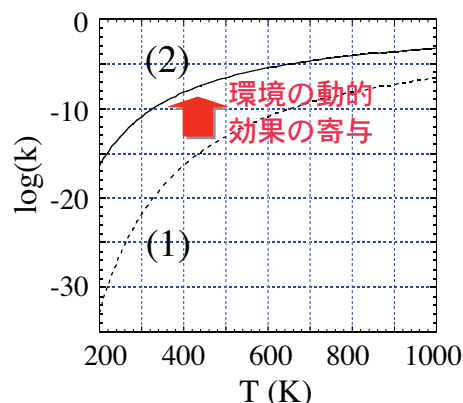


図4. 環境の動的効果の反応速度定数への寄与。式1, 2によるプロット。 $f=15$, $\Delta E_a^\ddagger=30\text{ kcal/mol}$.