

4 P109

状態チェーン法を用いたリン酸加水分解反応のメカニズムの研究 (京大院理・化学) ○山本武志

【反応経路と遷移状態の計算】

化学反応の反応経路と遷移状態の決定は、理論化学の最も基本的な課題の一つであり、昔から多くの研究が行われている。ここで反応の「遷移状態」とは、反応に関与する原子の数を N 個とすると、 $3N-6$ 次元のポテンシャル曲面上におけるランク 1 の鞍点(saddle point)であり、反応の始原系(reactant)と生成物系(product)を結ぶ経路のうちでもっとも低いエネルギー障壁を与える点である。このような遷移状態を求める方法として、一般的には augmented Hessian に基づく eigenvector following の方法が用いられる。この方法の利点は、遷移状態付近で効率の良い 2 次収束を示すことであり、一方欠点は、収束範囲が ($3N-6$ 次元の空間内で) 相対的に狭いことである。従って、遷移状態を上手く見つけるためには初期配置を適切に与えることが必要になる。また、反応に関与する原子数 N が大きい場合や、フラットな自由度が存在する場合、遷移状態の探索はさらに難しくなる。このような理由から、複雑な反応では、反応経路の決定は試行錯誤と化学的直感(経験)を必要とする難しいものになる。

【反応経路の最適化】

このような計算を楽にするため、従来とは異なる様々なアルゴリズムが提案されてきている。例えば、conformational flooding/metadynamics 法では、系が今取っている配置を避けるような形で bias potential を加えてゆき、まだ探索していない領域を積極的に探索するように系を仕向けていく(アイデアとしては adaptive umbrella sampling と同じである)。一方、global reaction route mapping (GRRM) 法では、実際のポテンシャル面と近似的な調和ポテンシャル面の違いを羅針盤として、その差(下方歪み)が最大になる方向に系を動かし、最もエネルギーの低い遷移状態を系統的に見つけてゆく。一方、上の 2 つの方法とは異なり、状態チェーン(あるいはレプリカ・イメージ)法と呼ばれる方法では、始状態と終状態を結ぶ経路をいくつかのレプリカで離散化し、その全エネルギーを最小化することで反応経路を求めようとする。この方法は、 $3N-6$ 次元空間での鞍点の探索(従来の eigenvector following など)を、 $(3N-6)P$

次元 (P はレプリカの数) でのエネルギー最小化問題に焼き直していると言える。従って、エネルギー最小化のための様々な手法が利用出来ることになる。一方、エネルギー最小化に付随する問題も発生し、例えば、特に工夫しない限り、最適化によって得られる経路は与えられた初期経路に一番近いものになる。つまり、得られる経路は「化学的に最適な経路」(一番低い遷移状態を与える経路)とは限らないことに注意する必要がある。

【リン酸加水分解への応用 (1)】

本研究では、上で述べた状態チェーンの方法が実際どの程度実用的に使えるのかについて検討した。具体的には、Warshel らによって調べられているリン酸モノエステルの加水分解反応(JACS**128**,15310,2006)について、associative または dissociative な反応経路が状態チェーン法によって直接決定出来るかどうかを調べた。また得られたエネルギープロファイルが Warshel らの2次元自由エネルギーマップの結果と一致するかについて調べた。ここで、経路の初期配置としては、定性的に異なるラフな初期経路を「手動で」複数パターン用意し、その各々をエネルギー最適化した後、得られたエネルギープロファイルを比較することで最も安定な反応経路を得た。この結果、このような原始的なアプローチでも、Warshel らによって得られた2次元自由エネルギーマップによる結論をおおよそ再現出来ることが分かった。

【リン酸加水分解への応用 (2)】

次に、まだ詳細な反応メカニズムがよく分かっていない系として、最近 Wolfenden らによって調べられた neopentyl monophosphate dianion (NP2-)の wet cyclohexane 中での加水分解反応(JACS**131**,18248,2009)を調べた。この反応は、cyclohexane 中では水中より 10^{12} 倍もの加速を示すことが知られている。また、それに付随する活性化自由エネルギーの低下は、ほぼ活性化エントロピーの変化に由来することが分かっている。この反応について、いくつかの加水分解経路に対して反応経路とエネルギープロファイルを計算した。その結果、cyclohexane 中では、水が直接 NP2-を攻撃するよりも、いったん metaphosphate (PO3-)が解離したのち、水1分子あるいは2分子の攻撃を受けて orthophosphate に変換される経路の方が優先的に起こることが示唆された。これは、水中での加水分解とは定性的に異なる経路である。