

## 化学反応の理論計算化学 – 単純分子から複雑系まで

(京都大学福井謙一記念研究センター ○諸熊 奎治)

**[序]** 化学反応は化学結合を生成、切断、再配置して新しい化合物を作り出す化学の根源とも言える最重要課題である。私は手回し計算機でヒュッケル永年方程式を解き簡単な炭化水素のフロンティア電子密度を計算していた50年以上も前から、このエキサイティングな化学反応の世界の虜になってきた。計算機の発達と新しい方法論の開発に伴って、化学反応の理論・計算化学による研究は長足の進歩を遂げ、反応機構や反応ダイナミックスの解明に中心的役割を担うようになり、反応や触媒の設計に大きな貢献ができるようになったことは感慨無量である。理論・計算化学による研究は、基底状態の気相反応にとどまらず、励起状態、溶液およびタンパクなどの環境下の反応など、複雑な分子系の複雑な反応系に対しても行われるようになってきている。一つの重要な点は、理論・計算化学によって得られる情報と実験から得られる情報は、お互いに相補的なことが多いことである。化学反応と言う動的な複雑な現象を解明するためには、異なった側面からの視野を持つ実験と理論・計算の協力が、今後ますます重要になってくる。本講演では、我々の研究室で行われている種々の化学反応の理論・計算研究の中から、5つの話題を提供する。

### **[話題 1] 化学反応のポテンシャル面の自動検索**

前田、大野 (2004)らの非調和下方ひずみ原理にもとづいたポテンシャル面の自動検索法をポテンシャル面間の交差(conical intersection を含む)および  $A + B \rightarrow X$  型反応の反応径路の探索に拡張した。NO<sub>3</sub> の光解離では励起状態の roaming 遷移状態をはじめで見出し、O<sub>2</sub> 生成の2チャンネルの起源をあきらかにした。

- S. Maeda and K. Morokuma, Finding Reaction Pathways of Type  $A + B \rightarrow X$ : Toward Systematic Prediction of Reaction Mechanisms, *J. Chem. Theo. Comp.* ASAP
- H. Xiao, S. Maeda and K. Morokuma, Excited State Roaming Dynamics in Photolysis of Nitrate Radical. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 934 (2011).
- S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, A Theoretical Study on the Photodissociation of Acetone: An Insight into the Slow Intersystem Crossing and Exploration of Nonadiabatic Pathways to the Ground State, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 1841 (2010).
- S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Updated Branching Plane for Finding Conical Intersections without Derivative Coupling Vectors. *J. Chem. Theo. Comp.* 6, 1538 (2010).
- S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, Automated Global Mapping of Minimal Energy Points on Seams of Crossing by the Anharmonic Downward Distortion Following Method: A Case Study on H<sub>2</sub>CO, *J. Phys. Chem. A*, 113, 1704 (2009).

### **[話題 2] 炭素ナノ構造の核生成、生長、修復の過程**

QM/MD 法によるダイナミックス計算に基づいて、遷移金属クラスターからのカーボンナノチューブ(CNT)のカップ構造生成、チューブ生長および欠陥修復についての我々の考えを示す。また、SiO<sub>2</sub> や SiC クラスターから触媒なしに CNT が生長する機構について、いずれの場合も表面にカーバイトができ、それからカップが生成する、いわゆる GSS(gas-solid-solid)機構を支持する結果を得た。

- A. J. Page, H. Yamane, Y. Ohta, S. Irle, and K. Morokuma, QM/MD Simulation of SWNT Nucleation from Transition-Metal Carbide Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 15699 (2010).

- A. J. Page, Y. Ohta, S. Irle and K. Morokuma, Mechanisms of Single-Walled Carbon Nanotube Nucleation, Growth and Healing Determined Using QM/MD Methods, *Acc. Chem. Res.* 43, 1375 (2010).
- A. J. Page, K. R. S. Chandrakumar, S. Irle and K. Morokuma, Thermal Annealing of SiC Nanoparticles Induces SWNT Nucleation: Evidence for a Catalyst-Independent VSS Mechanism. *PhysChemChemPhys*, in press.
- A. J. Page, K. R. S. Chandrakumar, S. Irle, and K. Morokuma, Do SiO<sub>2</sub> and Carbon-Doped SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Melt? Insights from QM/MD Simulations and Ramifications Regarding Carbon Nanotube Growth, *Chem. Phys. Lett.* 508, 235 (2011).
- A. J. Page, K. R. S. Chandrakumar, S. Irle, and K. Morokuma, SWNT Nucleation from Carbon-Coated SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via a Vapor-Solid-Solid Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 621 (2011).

### [話題 3] 遷移金属酵素および擬生物均一系触媒反応の反応機構

最近我々が研究している遷移金属酵素および擬生物均一系触媒反応に関し、ここでは特に鉄原子と酸素分子がかかわる反応のいくつかについて、反応機構、基質による反応径路の違い等を中心に述べる。

H. Hirao and K. Morokuma, ONIOM(DFT:MM) Study of 2-Hydroxyethylphosphonate Dioxygenase: What Determines the Destinies of Different Substrates? *J. Am. Chem. Soc.* In press.

H. Hirao and K. Morokuma, Ferric Superoxide and Ferric Hydroxide Are Used in the Catalytic Mechanism of Hydroxyethylphosphonate Dioxygenase (HEPD): A Density Functional Theory Investigation, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17901 (2010).

T. Kawatsu, M. Lundberg and K. Morokuma. Protein Free Energy Corrections in ONIOM QM:MM Modeling: A Case Study for Isopenicillin N Synthase (IPNS), *J. Chem. Theo. Comp.* 7, 390 (2011).

H. Hirao, F. Li, L. Que, Jr., and K. Morokuma, Theoretical Study of the Mechanism of Oxoiron(IV) Formation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a Nonheme Iron(II) Complex: O-O Cleavage Involving Proton-Coupled Electron Transfer, *Inorg. Chem.* 50, 6637 (2011).

### [話題 4] タンパク場内での均一系触媒反応

最近、固体、核酸、タンパク等で作られる”場”の中での反応が注目されている。ここでは ferritin タンパク中での Rh 錯体によるフェニルアセチレンの重合にどのような活性種がかかわっているか、また ferritin 中のどのようなサイトが反応に寄与しているかを、”場”がない場合と比較しつつ明らかにした。

Z. Ke, S. Abe, T. Ueno and K. Morokuma, Rh-catalyzed Polymerization of Phenylacetylene: Theoretical Study of the Reaction Mechanism, Regioselectivity and Stereoregularity, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 7926 (2011); Also to submitted.

### [話題 5] 生体分子の発光および光異性化反応のダイナミクス

生体分子の発光および光異性化反応の活性種の同定およびダイナミクス計算を ONIOM(CASSCF:MM)直接 MD 法で行なった。とくに人工緑色蛍光色素 Dronpa では、wild type、H193T mutant、水溶液中の色素のダイナミクスを比較し、水溶液中と mutant で発光寿命が短い理由を見出した。

X. Li, L. W. Chung, and K. Morokuma, Primary Events of Photodynamics of All-trans Retinal Protonated Schiff Base in Bacteriorhodopsin and Methanol Solution, Submitted.

X. Li, L. W. Chung, A. Miyawaki and K. Morokuma, Primary Events of Photodynamics in Reversibly Photoswitching Fluorescent Protein Dronpa, *J. Phys. Chem. Lett.* 114, 3328 (2010).

X. Li, L.W. Chung, A. Miyawaki, and K. Morokuma, Competitive Mechanistic Pathways for Green-to-Red Photoconversion in the Fluorescent Protein Kaede, *J. Phys. Chem. B*, 114, 16666 (2010)