

化学反応における環境の熱運動の効果に関する理論研究

(神奈川大・理) 小川耕平, 手島拓哉, 松原世明

Theoretical study on the new environmental effects induced by the thermal motion in the chemical reaction

(Kanagawa Univ.) Kohei Ogawa, Takuya Teshima, Toshiaki Matsubara

**【緒言】** 近年、我々は、化学反応の反応性を議論するためには、環境の熱運動の効果を検討する必要があると考え、我々が開発した ONIOM-分子動力学(MD)法を有機金属錯体や酵素に応用し、環境の熱運動が分子の反応性に影響を及ぼしている可能性を示唆してきた<sup>1-3)</sup>。2P111 の要旨で述べたように、大きな分子ほどこの効果は重要であると考えられる。当研究室では、この環境の熱運動の効果が、反応性を左右する新たな因子の可能性があると、この効果を取り込んだ新たな化学反応理論を構築することを目的として研究を行っている。反応座標の振動モードが示唆するように、大規模分子の反応部分は、反応に直接関与する原子とその周辺に局在化している。したがって、化学反応を正確に議論するには、反応部分と環境部分に分割するのが適切であると考えられる。そこで我々は、ONIOM-MD 法を用い、まず簡単な反応系について解析を行っている。モデル反応として、次のような有機金属錯体反応を用いている。



この反応は置換基 R が嵩高いほど進行し易い。ONIOM 法により、置換基が Me、Ph 基である場合に比べ t-Bu 基の場合では、出発物質はエネルギー的に不安定でありエネルギー障壁は小さくなることが示された。さらに ONIOM-MD 法により、t-Bu 基の場合、熱振動の効果も大きいことが分かった。反応部分(cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)のエネルギーの揺らぎは、Me、Ph 基の場合に比べ t-Bu 基の場合に 2 倍に大きくなっていることが分かった。しかしながら、理論的に示されるように<sup>2)</sup>、エネルギーの揺らぎは自由度にも依存する。したがって、t-Bu 基のように原子数が増加すると、理論的にエネルギーの揺らぎも増加することになる。そこで、置換基 R は自由度が同じで嵩高さの異なる n-Bu と t-Bu を採用し、ホスフィン配位子の置換基の熱運動が反応部分のエネルギーの揺らぎに与える影響を正確に解析した。

**【計算方法】** まず、cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (R=n-Bu, t-Bu) を ONIOM 法で構造最適化し、置換基の立体効果を調べた。分子の cis-Pt(H)<sub>2</sub>P<sub>2</sub> を反応部分とし、置換基 R を外側の部分に含め、ONIOM(HF:MM3)レベルで計算した。次に、置換基の熱運動の効果を調べるために、分子動力学シミュレーションを行った。ONIOM-MD 法を用い、温度一定(300K)で、1 ステップを 1 fs とし、100 ps 行なった。

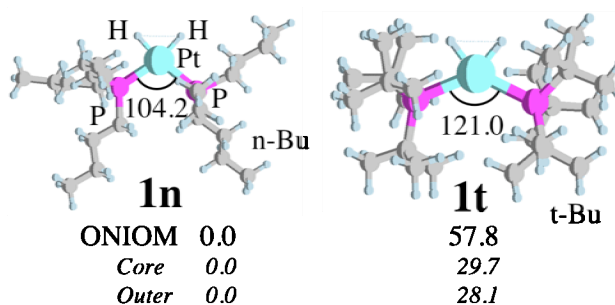


図 1. ONIOM 法による cis-Pt(H)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(R=n-Bu, t-Bu)の最適化構造(degree)および相対エネルギー(kcal/mol)

**【結果と考察】** ONIOM 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の最適化構造および相対エネルギーを図 1 に示す。 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合を比較すると、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の立体効果は大きく、そうでない  $\text{n-Bu}$  基の立体効果は小さいことが分かった。 $\text{n-Bu}$  の場合よりも  $\text{t-Bu}$  の場合は、立体効果によって、 $d(\text{Pt-P})$ は平均で  $0.087 \text{ \AA}$ 伸び、 $\angle\text{P-Pt-P}$  は  $16.8^\circ$  大きくなっている。また、立体効果によって、 $\text{t-Bu}$  の場合の方が分子全体で  $57.8 \text{ kcal/mol}$  不安定だった。

次に、 $\text{n-Bu}$  および  $\text{t-Bu}$  の場合について、最適化構造を初期構造とし ONIOM-MD 法により分子動力学シミュレーションを行った。まず、 $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )のポテンシャルエネルギーの平均値と揺らぎの理論値を計算し、ONIOM 分子動力学シミュレーションの結果が理論値と一致していることを確認した。ただし、図 2 に示すように、中心部分( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ )のポテンシャルエネルギーの平均値および揺らぎともに嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合に理論値よりも大きく、特に揺らぎについては理論値の約 2 倍大きかった。分子全体の温度は一定なので、分子全体のエネルギーの揺らぎは理論値と一致する。それにもかかわらず、反応部分のこの局所的なエネルギーの揺らぎが増大することは極めて興味深い。

これには、これまで考慮されていなかった熱運動の効果が反映されていると考えられる。そこで、中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加に何が寄与しているのか明らかにするために、中心部分が環境部分から受ける力を解析し、 $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の場合の間で比較した。その結果、図 3 に示すように、環境部分から受ける力の平均値と揺らぎは、嵩高い  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が明らかに大きかった。このことが中心部分のエネルギーの揺らぎの増加に寄与していることは間違いなさそうである。一方、

中心部分の運動エネルギーについては  $\text{n-Bu}$  基と  $\text{t-Bu}$  基の間で明らかな違いは見られなかった。また、中心部分の原子の座標の変化は  $\text{t-Bu}$  基の場合の方が若干大きかったが、特定の構造パラメータには明らかな差が見出せなかった。原子の座標の変位は複雑なので、エネルギーの揺らぎと同様の差が必ずしも反映されるとは限らないと考えられる。このような、反応部分のエネルギーの揺らぎを増加させる置換基の熱運動の効果は、反応性を左右する新たな因子の可能性があり。当日は、化学反応理論を用い反応性との関係を議論したい。

#### 【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, and M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 2) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 3) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).

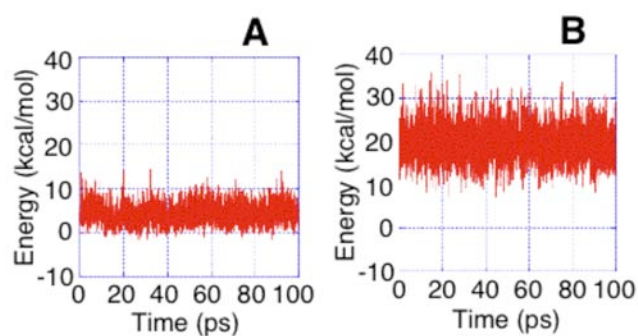


図 2. ONIOM-MD 法による  $\text{cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の反応部分  $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$  のエネルギー変化. A:  $\text{R}=\text{n-Bu}$ , B:  $\text{R}=\text{t-Bu}$ .

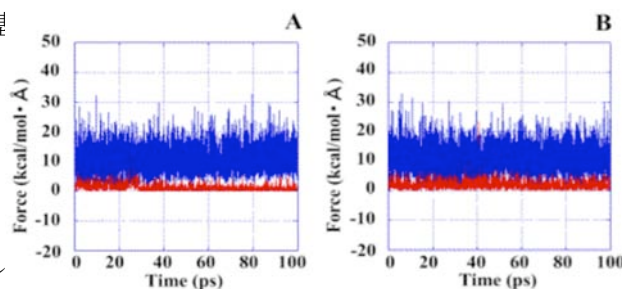


図 3.  $\text{Cis-Pt(H)}_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{n-Bu}$ ,  $\text{t-Bu}$ )の中心部分 ( $\text{cis-Pt(H)}_2\text{P}_2$ )の 2 つの H(A, B)が環境部分から受ける力の経時変化. 赤:  $\text{n-Bu}$ , 青:  $\text{t-Bu}$ .