

2D03

ジメチルホルムアミド中における 2-クロロブタンのラセミ化の アトミスティックシミュレーション

(名大院・情報科学¹, 京大・ESICB²) ○鈴木雄一¹, 岡本拓也¹, 竹中規雄^{1,2}, 長岡正隆^{1,2}

Atomistic simulation of 2-chlorobutane racemization process in DMF solution

(Graduate School of Information Science, Nagoya University¹, ESICB, Kyoto University²)

○Yuichi Suzuki¹, Takuya Okamoto¹, Norio Takenaka^{1,2}, Masataka Nagaoka^{1,2}

【序】 一般に、固体中の拡散や化学反応等においては、系は相空間の安定領域内で多くの時間を費やすため、領域間の遷移は極めて稀にしか起こらないことが知られている[1]。例えば、分子の集合体構造や立体化学的性質は、長時間スケールで生じる複合的な化学反応によって決定され、従来の分子シミュレーション法の直接的適用では解析が非常に困難である。

そこで、最近、我々は大規模な化学反応系に対する実用的なアトミスティックシミュレーション手法として、混合モンテカルロ (MC) /分子動力学 (MD) 反応法を開発した[2]。本研究では、本手法を光学純度 100% e.e. である *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中の (*R*)-2-クロロブタン溶液系に適用し、*R* 体と *S* 体の光学異性体が同比率となるラセミ化 (~0% e.e.) 過程を原子レベルからシミュレートした。また、2-クロロブタンのラセミ化過程における S_N1 反応機構の一つの可能性を示した[2]。

【理論と方法】 混合 MC/MD 反応法の概念図を図 1 に示す。相空間中の領域 r で MD 計算を行い、反応の条件を満たす分子内/間の原子対の候補を探索する。本研究では、原子対の vdW 半径の和を反応条件の基準とした。次に、選択された反応候補に対して、仮想的に分子を反応させ、領域 s へと移行させる。この際、反応前後のポテンシャルエネルギー差 $\Delta U_{rs} (= U_s - U_r)$ を用いて、以下の式で与えられる遷移確率

$$W_{r \rightarrow s} = \min \{1, \exp[-\beta \Delta U_{rs}]\}, \quad (1)$$

に従い、メトロポリス法により遷移の可否を判定する。こうした MC 法と MD 法からなるサイクルを繰り返すことにより、可逆的あるいは不可逆的な反応による状態変化を促進させ、化学反応系の長時間のシミュレーションを実現する。

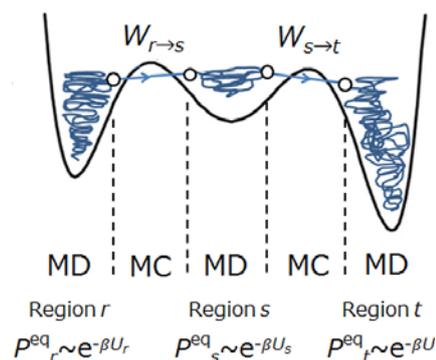


図 1. 混合 MC/MD 反応法の概念図

【計算条件】 50 分子の(R)-2-クロロブタンと 350 分子の DMF を基本セル内に任意に配置した後、NPT-MD 計算 (温度 313 K, 圧力 1 atm) で十分平衡化することにより、濃度が約 16.5 mol/L の初期状態を調製した. 混合 MC/MD 反応シミュレーションにおける反応後の緩和時間は、NVT (温度 313 K) アンサンブルで 1 サイクル毎に 10 ps とし、反応シミュレーションは計 900 サイクル実行した.

【結果と考察】 図 2 にサイクル数に対する(R)-及び(S)-2-クロロブタンと 2-ブチルカチオンの分子数の変化を示した. 反応サイクルが進行するにつれ、2-クロロブタンの分解生成が頻繁に起こり、R 体と S 体の比率が変化する様子が見られた. 最終的に、800 サイクル以降では平衡状態に到達していると見做して、これらの分子数を、800~900 サイクル間で平均すると、それぞれ 25.3, 24.4, 0.3 となった. こうした結果から、混合 MC/MD 反応法が、光学純度 100% e.e. の R 体だけの初期状態 (図 3(a)) から始めて、原子レベルで分子構造変化を追いながら、R 体と S 体が同比率となるラセミ化 (~0% e.e., 図 3(b)) 反応を再現できることを示せた.

また、2-ブチルカチオンの分子数がわずかであるという化学的事実^[3]は、ラセミ化反応において 2-ブチルカチオン (平面型中間体) は、両側から近づく他の塩化物イオン (求核剤) ではなく、直前に解離して生じた塩化物イオンと再結合し易いことを示唆する. この示唆の下では、ラセミ化過程の進行は遅いと予想される. しかしながら、トラジェクトリー解析の結果、2-ブチルカチオンは、不斉炭素とエチル基 2 級炭素からなる C-C 軸周りで、メチル基と不斉炭素直結の水素が全体で、内部回転する様子が観測された. もし、2-クロロブタンのラセミ化が、その回転を主要因として進むのであれば、置換基の大きさがラセミ化進行速度に影響を与えることが予想される. 当日は方法や結果についてより詳細な議論を行う予定である.

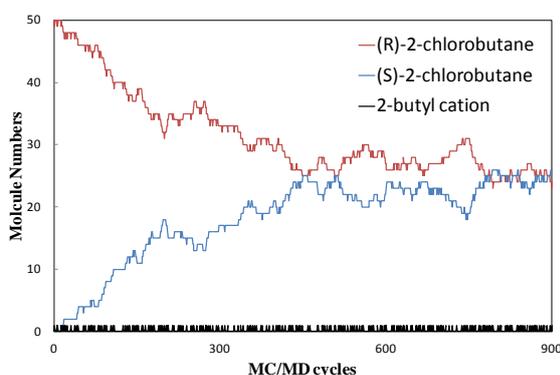


図 2. MC/MD サイクルに対する分子数の変化

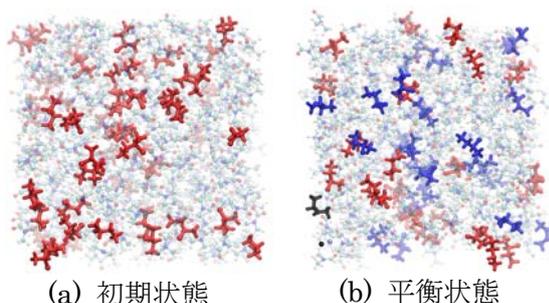


図 3. DMF 中の 2-クロロブタンの初期状態と平衡状態. R 体は赤色, S 体は青色, 2-ブチルカチオン及び塩化物イオンは黒色で示した.

[1] E.K. Grimmelmann, J.C. Tully, E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5300 (1981).

[2] M. Nagaoka, Y. Suzuki, T. Okamoto, N. Takenaka, *Chem. Phys. Lett.*, in press.

[3] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organic Chemistry Structure and Function*, 6th ed., W. H. Freeman & Co, New York, 2006.