

1P110

量子力学的手法と分子動力学法を組み合わせた化学反応の理論研究
(神奈川大学・理) ○松原世明

Theoretical study on the chemical reactions by the combination of the quantum mechanical method and the molecular dynamics method
(Kanagawa Univ.) ○Toshiaki Matsubara

【諸言】 近年、コンピュータの演算速度の急速な向上によって巨大分子や複雑な分子が量子力学的手法で計算されるようになった。そのためのさまざまな計算手法も開発され、多重スケールモデルの ONIOM 法もその一つである。さらに我々は、ONIOM 法と分子動力学法を統合したプログラムを開発し¹⁾、露に熱振動を考慮した化学反応の解析を行っている。これまで新たな環境の効果を指摘し、また反応の描像が従来の固定観念とは異なることを示してきた。熱振動を考慮することで化学反応に関する新たな知見が得られ、化学反応の新境地が開拓される可能性が大きい。Si 原子上での求核置換反応を含むいくつかの反応について、エネルギー障壁を越える過程でエネルギーの集中や散逸がどのように起こり反応の駆動力がどのように得られるのか量子化学計算だけでは得られない情報を得るために解析を行っている。今回は、量子力学的手法と分子動力学法を統合したプログラムを用い Si 原子上での求核置換反応について得られた結果を報告する。

【計算方法】 構造最適化は、B3LYP/cc-pVTZ レベルで行い、反応座標は IRC 計算により確認した。エネルギープロファイルの傾向は、より高い B3LYP/aug-cc-pVQZ や CCSD(T)/aug-cc-pVQZ レベルでも変わらないことを確認した。熱振動を考慮した分子動力学計算は、QM-MD プログラムにより行った¹⁾。エネルギーは HF/3-21G* レベルで計算し、温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。構造やエネルギープロファイルは、HF/3-21G* レベルでも再現されることを確認した。

【結果と考察】 次の Si 原子上での求核置換反応は、同族の C 原子の場合とは異なる反応機構で



進行する。C 原子の場合は、よく知られた S_N2 反応であり、三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態 [Cl---CH₃---Cl] を経由し 1 段階で進行する。一方、Si 原子の場合は、反応途中の TBP 構造 [Cl---SiH₃---Cl] は平衡構造として存在し、反応は 2 段階で進行する²⁾。図 1 に示すように、Cl の攻撃には、Facial attack と Edge attack の二つが存在し、立体反転する場合と立体保持する場合が混在する。ただし、2つの Cl が eq 位に配置された構造は存在しないため、Edge attack の内の Back attack

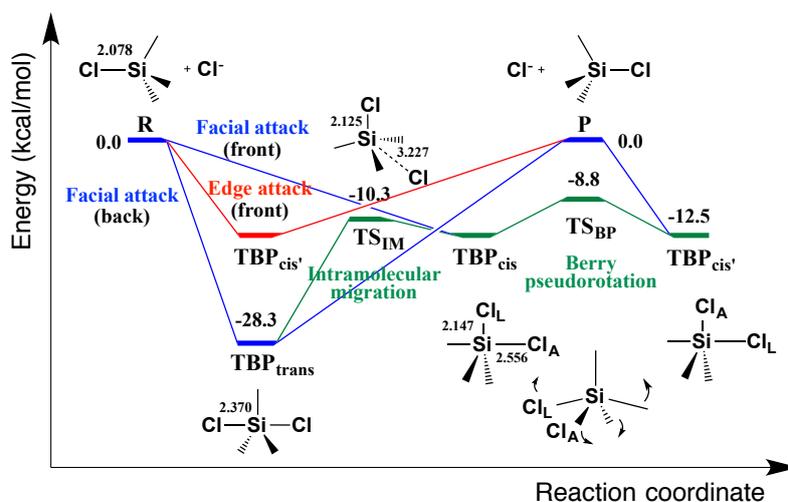


図 1. B3LYP/cc-pVTZ レベルでの Si 原子上での求核置換反応のエネルギープロファイル

は起こらない。五配位中間体生成後は、Intramolecular migration (IM) あるいは Berry pseudorotation (BP) によって異性化が可能である。

図2に示すように、求核攻撃は $\theta=0\sim 180^\circ$ 、 $\phi=0\sim 360^\circ$ の全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の求核攻撃が確率的に優位である。したがって、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ は TBP_{cis} よりも 15.8 kcal/mol 安定であるが、まず TBP_{cis} が生成し、その後、エネルギー障壁が小さい IM を経てエネルギー的に安定な $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化されると考えられる。結合距離や結合エネルギーに反映されているように、 TBP_{cis} の Si-Cl_{eq} よりも Si-Cl_{ax} の方が相互作用が弱く、 Cl_{ax} が移動して $\text{TBP}_{\text{trans}}$ に異性化が起こるのは道理的である。入ってきた Cl が ax 位に位置する場合は、置換反応が起こるためには、IM や BP を経由した異性化によって Cl 同士の位置が入れ替わる必要がある。

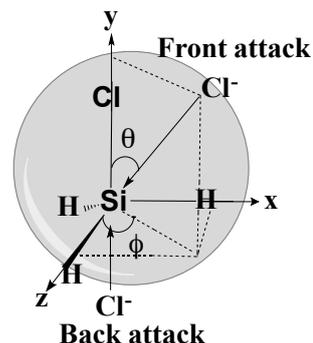


図2. Clの Front attack と Back attack が起こる確率

五配位中間体から Cl が解離する過程において、IM や BP を経由する、もしくは経由しないいく

つかの経路が考えられるが、どの経路を通り解離するのか量子化学計算では判別することはできないので QM-MD 計算を行った。 TBP_{cis} 出発のシミュレーションを行った結果、 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ の間で IM により異性化を繰り返し、最終的には $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こることが分かった (図3A)。分子の運動エネルギーの分布を調べたところ、運動エネルギーは、 TBP_{cis} では H

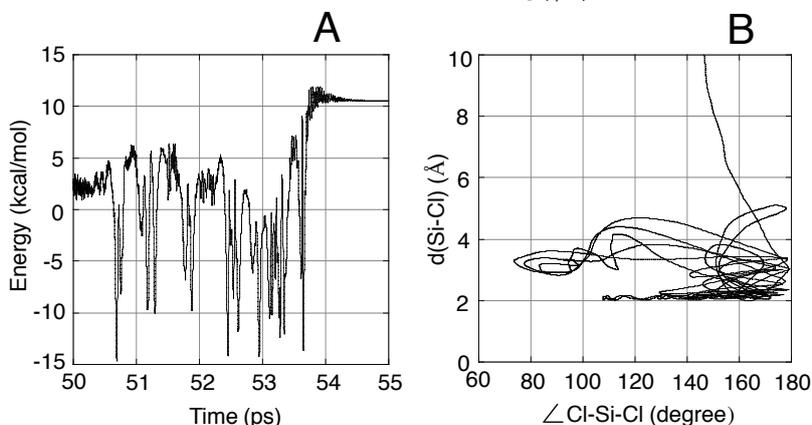


図3. TBP_{cis} 出発の QM-MD シミュレーションのポテンシャルエネルギーの経時変化(A)と $d(\text{Si-Cl})$ vs $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ プロット(B)

原子に集中するが、一方、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ では Cl に集中することが分かった。 TBP_{cis} と $\text{TBP}_{\text{trans}}$ との間で異性化が起こるとそれにしたがって運動エネルギーの分布も変化した。このことが TBP_{cis} よりも $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が起こる大きな理由であると考えられる。 TBP_{cis} から $\text{TBP}_{\text{trans}}$ へ異性化する際に発生した熱は Cl 原子上に運動エネルギーとして蓄積されることが分かった。また、 $\text{TBP}_{\text{trans}}$ から Cl の解離が始まると、角度 $\angle \text{Cl-Si-Cl}$ は 180° から急激に小さくなることが分かった (図3B)。最小エネルギーの反応座標を辿ろうとするため、 TBP_{cis} のポテンシャルに引っ張られ構造が TBP_{cis} 側に大きく歪むと考えられる。このように熱振動を考慮することで従来の固定観念とは異なる描像は、C 原子の場合の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応についても報告されており^{3,4)} 大変興味深い。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- 1) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **437**, 138-142 (2007).
- 2) 渡邊、佐野、松原、第5回分子科学討論会、3P094、2011年9月、札幌。
- 3) M. Sato, H. Yamataka, Y. Komeiji, Y. Mochizuki, T. Ishikawa, T. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2396-2397 (2008).
- 4) J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester, *Science*, **319**, 183-186 (2008).