

## 2P102

ONIOM-MD 法により熱運動を考慮した化学反応の理論研究  
(神奈川大学・理) ○伊藤知慶, 松原世明

Theoretical study of the chemical reaction by the ONIOM-MD method with the consideration  
of the thermal motion

(Kanagawa Univ.) ○Tomoyoshi Ito, Toshiaki Matsubara

【緒言】 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<sup>1)</sup>、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。

求核置換反応に、よく知られた  $S_N2$  反応がある。三方両錐 (TBP) 構造の遷移状態  $[Cl\cdots CH_3\cdots Cl]$  を経由し反応は 1 段階で進行する。一方、Si 原子上で求核置換反応が起こる場合は、反応途中の TBP 構造  $[Cl\cdots SiH_3\cdots Cl]$  は平衡構造として存在し(図 1)、反応は 2 段階で進行する<sup>2)</sup>。本研究では、Si 原子上での求核置換反応について、溶媒効果を考慮し、量子化学計算だけでは得られない情報を得るために ONIOM-MD 法により解析を行った。

【計算方法】 反応に含まれる平衡構造および遷移状態の構造最適化は 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が分かった。また、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から、ONIOM-MD 計算のエネルギーは、HF/3-21G\* レベルで計算した。ONIOM-MD シミュレーションは温度一定で 1 ステップ 1 fs とし、100 ps 行った。水溶媒は、基質分子の Si 原子から半径 20 Å に水分子をランダムに配置し(図 2)用意した。水分子には TIP3P 力場パラメータを用いた。

【結果と考察】 Si 原子の場合、Cl の求核攻撃は全ての方向から可能であるため、Back attack よりも Front attack の方が確率的に優位である。したがって、 $TBP_{trans}$  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、エネルギー的に安定な  $TBP_{trans}$  に異性化されると考えられる(図 1)。しかしながら、 $TBP_{trans}$  中間体から Cl が解離する過程において、 $TBP_{cis}$  を経由するの量子化学計算では判別することはできない。そこで QM-MD 計算を行った。 $TBP_{cis}$  出発のシミュレーション

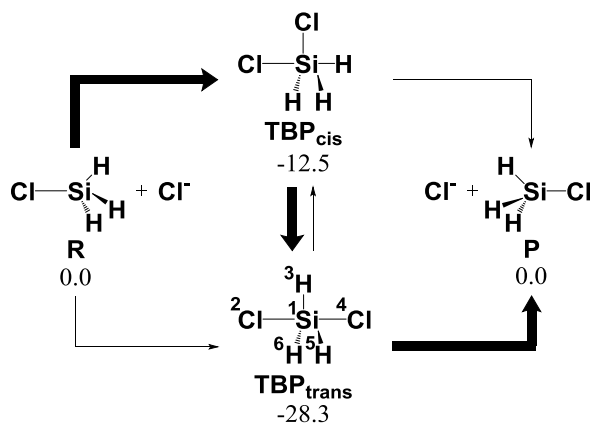


図 1. Si 原子上での求核置換反応の反応経路と HF/3-21G\* レベルでの相対エネルギー (kcal/mol)

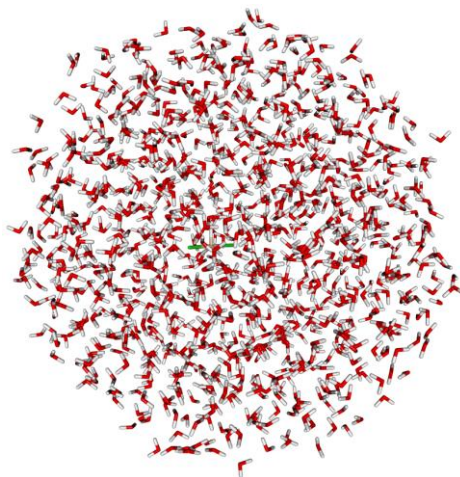


図 2.  $TBP_{trans}$  の Si 原子から半径 20 Å 以内に配置した水溶媒

ンを行った結果、**TBP<sub>cis</sub>**と**TBP<sub>trans</sub>**の間で異性化を繰り返し、最終的には**TBP<sub>trans</sub>**からClの解離が起こることが分かった。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<sub>cis</sub>**ではH原子に集中するが、一方、**TBP<sub>trans</sub>**ではClに集中することが分かった。**TBP<sub>cis</sub>**と**TBP<sub>trans</sub>**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<sub>cis</sub>**を経由せず**TBP<sub>trans</sub>**からClの解離が起こる大きな理由であると考えられる<sup>3)</sup>。

水溶媒を考慮して**TBP<sub>trans</sub>**のONIOM-MDシミュレーションを行った結果、ポテンシャルエネルギーの揺らぎは、水溶媒の熱振動によって著しく大きくなり反応し易い状態になっていることが分かった(図3)<sup>4,7)</sup>。また、その揺らぎが定期的にさらに大きくなり、その際、基質のSi原子から5 Å以内の水分子の数が増加していることが分かった。したがって、水溶媒全体が揺らいだ際、局所的に水分子の数が増えることがあり、そのために基質のポテンシャルエネルギーが高くなると考えられる。また、水分子が局所的に密集すると2つのSi-Clの振動が大きくなることが分かった(図4)。また、**TBP<sub>cis</sub>**から**TBP<sub>trans</sub>**への異性化と**TBP<sub>trans</sub>**からのClの解離においても反応前に基質の周囲に水分子が密集することが確認され、それによって、基質の運動エネルギーや基質に働く力が増加することが分かった。このことが反応を容易にしていると考えられる。詳細は当日発表する。

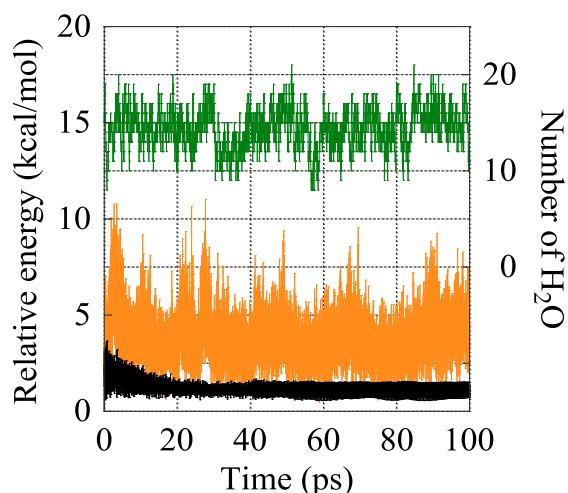


図3. 300 Kにおける**TBP<sub>trans</sub>**のポテンシャルエネルギーの経時変化. 黒色：気相中, 橙色：水溶媒中, 緑色：水溶媒中のSi原子から5 Å以内の水分子の数.

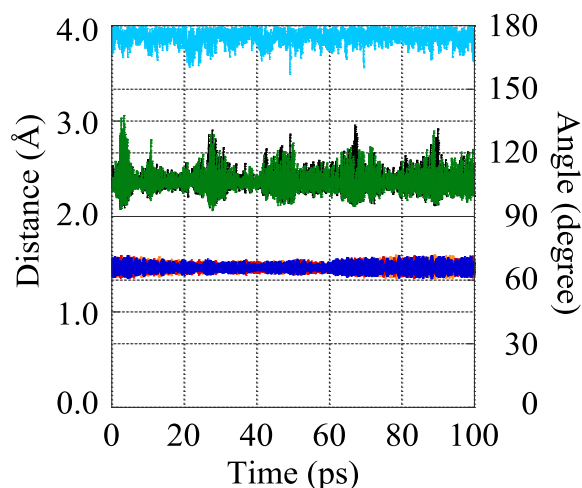


図4. 300 Kにおける水溶媒中での**TBP<sub>trans</sub>**の構造パラメータの経時変化. 黒色：d(1-2), 橙色：d(1-3), 緑色：d(1-4), 赤色：d(1-5), 青色：d(1-6), 水色：∠2-1-4 (図1参照).

#### 【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) 松原、第8回分子科学討論会、1P110、2014年9月、東広島.
- 4) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9965-9974 (2007).
- 5) T. Matsubara, M. Dupuis, M. Aida, *J. Comput. Chem.*, **29**, 458-465 (2008).
- 6) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9886-9894 (2008).
- 7) T. Matsubara, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3227-3236 (2009).