

自己集合過程の分子動態

¹京大院工, ²京大ESICB, ³東大院総合文化
○佐藤啓文^{1,2}, 飯岡達也¹, 松村祥宏¹, 平岡秀一³

Molecular dynamics in self-assembly processes

○Hirofumi Sato^{1,2}, Tatsuya Iioka¹, Yoshihiro Matsumura¹, Shuichi Hiraoka³

¹Department of Molecular Engineering, Kyoto University, Japan

²ESICB, Kyoto University, Japan

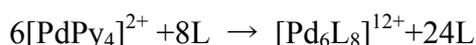
³Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 Self-assembly is a fundamental process, in which molecules spontaneously assemble to form a complex with a specific geometry. The evolution of the system is in multiple length and time scales, making it difficult to simulate the entire process that usually takes a long-time period. Structure and stability of the intermediates, and solvation effect are other concerned. Though the stability of the final product may be understood with the aid of thermodynamics, several challenges remain to characterize the process. Molecular dynamics simulation is powerful and most widely-used method to describe chemical processes in condensed phase, but often infeasible to simulate entire self-assembly because of its long time scale. We are trying to understand the process by utilizing a variety of computational tools. In this contribution, our recent attempts to understand assembly path and dynamics are presented. Time evolution of experimentally measured processes is analysed based on master equation, differential equation, and other computational algorithm.

【序】 自己集合とは、分子が集合して自発的に一定の構造を持つ集合体を作る過程である。こうした過程は無数の中間状態を経て進行し、反応の理論的な解析は一般に容易ではない。また通常は数時間から数日程度の長い時間スケールで進むために、その動態を解析することは困難である。しかしながら、平岡らの NMR を利用した最近の研究により、こうした過程の動態が実験的に明らかになってきている。本講演では、自己集合過程を分子レベルで理解するために、最近我々の研究室で行っている取り組みを紹介する。具体的には、(1) 有機三座配位子 (L) と Pd(II) イオンからなる正八面体型 $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ 錯体の自己集合過程 [1] と、(2) 環状構造を生成する自己集合の素過程である Pt 二核錯体の交換反応を対象とし、新しい計算手法を開発して解析した結果について報告する。

【方法】

(1) 正八面体型錯体 $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ の自己集合: $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ が形成される過程

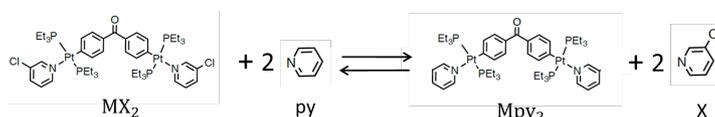


を考える。この途上で現れる分子を組成式で分類し、過渡的化學種を 150 あまりに縮約した理論モデルを作成した。これら化學種は、すべてが分子内反応あるいは分子間反応によって結びつけられ、その遷移のダイナミクスをマスター方程式によって解いた。

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -\sum_m a_{im} P_m(t) + \sum_m a_{mi} P_m(t)$$

原則として全ての反応および逆反応の速度は均質と仮定しているが、最終段階へ至る反応過程を含む幾つかについては個別に考慮した。

(2) Pt 二核錯体において、3-クロロピリジンがピリジンで交換される反応を考える。



正逆反応について、分子数が有限である系を想定した上で Gillespie のアルゴリズムを用いてその過程を調べるとともに、マクロな状態を記述する通常の微分方程式を解いて得られる結果とも比較・検討を行った。

【結果・考察】

(1) 反応過程を追跡した結果を、横軸に時間縦軸に過渡種の分布で示す (図 1)。図の 3 桁の数字(abc)は化学種 $[\text{Pd}_a\text{L}_b\text{Py}_c]^{2+}$ を表す。最初の数秒程度で Pd が消費されて新たな結合を 1 箇所だけ形成した線形状の分子 (過渡種 I) が生成する。数分経過する頃には、これらの分子内で結合形成が進み、複数の箇所で結合した種々の化学種が形成してくる (過渡種 II)。10 分後以降には、最終生成物の一段階前の化学種 (過渡種 III) が増加する。実験研究からは最後の過程が律速段階と考えられており、60 分程度で概ね反応は完了してくるが、100 分を経てもなお継続的に最終生成物が生成し続ける。過程途中では 40 種類程度の化学種が全体の 90% 以上を占めていることがわかる。

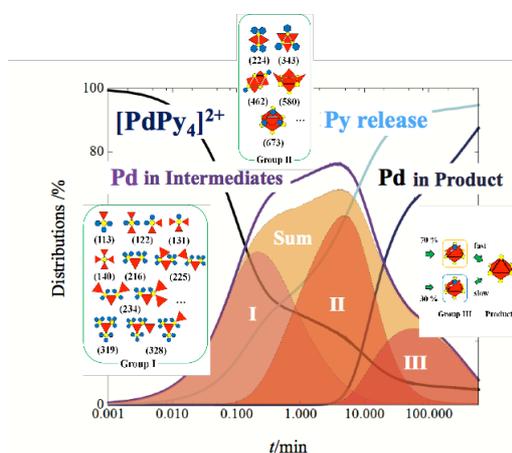


図 1 正八面体型錯体の形成過程

(2) 実験的に観測されている 3-クロロピリジンとピリジンの経時変化を再現する正逆の反応速度定数を得た。またこれを基にして Gillespie アルゴリズムを用いて、反応過程における各化学種の経時変化を追跡した (図 2)。系に存在する Pt 錯体の数を 12、120、1200 と変化させると、十分に大きな系ではマクロの方程式と一致する。

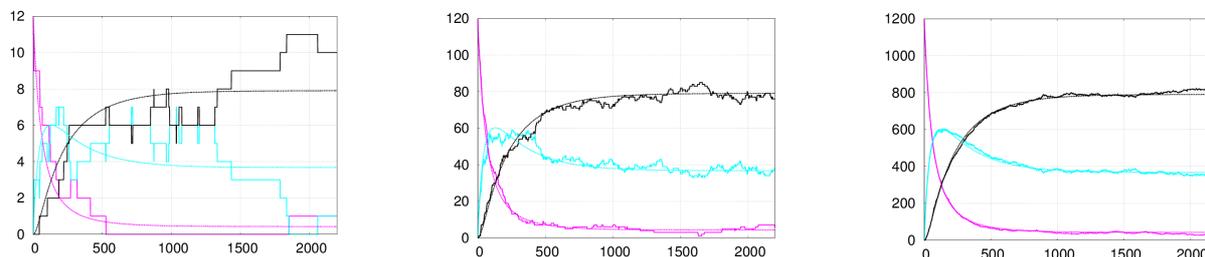


図 2 Gillespie アルゴリズムを用いた Pt 錯体における交換反応 (左から 12, 120, 1200)

【参考文献】

- [1] Y. Tsujimoto, T. Kojima, and S. Hiraoka, *Chem. Sci.*, **5**, 4167 (2014).
- [2] Y. Matsumura, S. Hiraoka, H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press (2017).