

QM/MM 法による超臨界水中のアルコール脱水反応 における活性化自由エネルギーの計算

(阪大院基工) 高橋英明 *、○三木文博、新田友茂

1. 緒言

溶液のような多粒子系で起こる化学反応の経路の探索は、量子化学や分子シミュレーションにおける重要な課題の一つである。我々は、反応に直接関与する分子のみを量子力学的(QM)に取り扱い、反応に関与しない溶媒分子を古典力学的(MM)に取り扱うハイブリッド型第一原理分子動力学法(QM/MM 法)の開発を行い[1]、溶液中の反応過程の研究を行ってきた。この手法によれば、Car-Parrinello法による第一原理分子動力学計算に比べ、高い精度を保ちつつ、計算コストを大幅に削減することができる。

溶液中の反応経路を決定する最も重要な量は、その経路に対する活性化自由エネルギーである。自由エネルギーを決定する方法には Free Energy Perturbation(FEP)法があるが、QM/MM 法などの第一原理的手法と組み合わせると計算時間がかかりすぎる。最近、溶媒和自由エネルギーを求める新規な手法としてエネルギー表示の理論がMatubayasiらにより提案された[2]。エネルギー表示の理論では、溶媒和自由エネルギーを溶媒分子の空間的な分布関数の汎関数として記述する代わりに、溶質 - 溶媒間相互作用エネルギーの分布関数により記述する。この手法はQM/MM法との組み合わせが容易であり、FEP法に比べ計算コストが少なく済む。

これまでアルコールの脱水反応は酸触媒により進行すると考えられてきた。しかし、Matubayasi らは高温高压水中における 1,4-butanediol から tetrahydrofuran(THF)への脱水反応 ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \rightarrow \text{THF}+\text{H}_2\text{O}$)の実験を行い、他の有力な反応機構の存在を示唆した[3]。我々は、この反応について以下のような経路を仮定した。それは、1,4-butanediol の脱水により biradical 中間体が生成し ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} \rightarrow \cdot\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$)、中間体の環化により THF が生成する ($\cdot\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{THF}+\text{H}_2\text{O}$) というものである。この過程では脱水が反応の律速段階であり、我々は水素結合鎖に沿ったプロトン移動により脱水が進行すると考えた。本研究では、QM/MM法とエネルギー表示の理論を組み合わせた新規な手法により超臨界水中の 1,4-butanediol の脱水反応の活性化自由エネルギーを計算し、反応機構の妥当性を検証する。

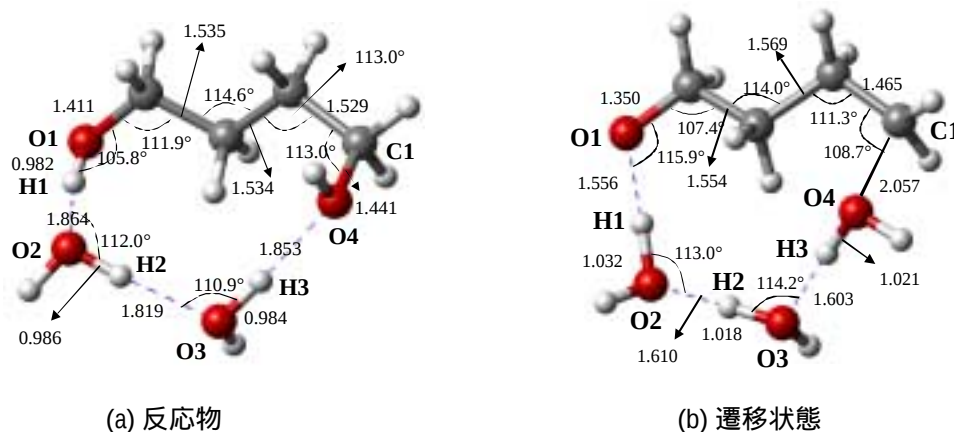


図1 水2分子が反応に関与するときの(a)反応物及び(b)遷移状態の構造

2. 計算方法

1,4-butanediolの脱水過程では水2分子が関与する場合を考え、遷移状態を密度汎関数法(B3LYP/ 6-31G*)により Gaussian98 を用いて決定した。

反応物及び遷移状態をQM系の分子としてQM/MMシミュレーションを行い、溶質-溶媒間相互作用エネルギーの分布関数 $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ を算出した。電子状態は、実空間グリッドを基底とする密度汎関数法により決定し、交換相関項にはBLYPを用いた。また、MM系はTIP4Pモデルで記述した254個の水分子で構成した。溶媒の密度、温度はそれぞれ $\rho = 0.6 \text{ g/cm}^3$ 、 $T = 600 \text{ K}$ ($Tr = 1.07$)とした。QM/MM計算により得られた $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ をエネルギー表示の近似的な汎関数に代入し、脱水反応の活性化自由エネルギーを計算した。

3. 結果と考察

図1に、水2分子が反応に関与するときの(a)反応物及び(b)遷移状態の構造を示す。反応物では1,4-butanediolと水分子が水素結合により複合体を形成する。この図より、1,4-butanediolのOH基のプロトン(H1)が隣接するH₂Oの酸素原子(O2)へ移動すると同時に、H2及びH3がそれぞれO3、O4に移動し、biradical 中間体($\cdot \text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2 \cdot$)と水分子が生成することが分かる。この反応の気相中の活性化自由エネルギーは $\Delta G_{\text{gas}} = 78.3 \text{ kcal/mol}$ であり、高温中でも反応は進行しにくい。

図2に、QM/MM計算により得られた反応物と遷移状態に対する溶媒のエネルギー分布関数 $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ を示す。この図より、遷移状態では、より多くの水分子が低エネルギー領域に分布していることが分かる。これらの分布関数を用いて超臨界水中の活性化自由エネルギーを計算すると $\Delta G_{\text{scw}} = 39.8 \text{ kcal/mol}$ となり、気相中に比べ約40 kcal/mol低下することが分かった。表1に、反応物及び遷移状態の気相中及び超臨界水中での双極子モーメント、溶液中の電子状態の歪みのエネルギー E_{dist} を示した。この表より、超臨界水中で反応物の双極子モーメントはそれほど大きくならないが、遷移状態のそれは劇的に増大することが分かる。これに伴い、 E_{dist} は遷移状態において非常に大きくなる。これらのことは、biradical な性質を持った遷移状態が溶液中で両性イオン(zwitterion)を形成し、溶媒和により大きく安定化することを示唆している。本研究より、1,4-butanediolの脱水反応が、プロトン移動が関与する機構で進行する可能性が示された。

4. 参考文献

- [1] H. Takahashi, T. Hori, H. Hashimoto, T. Nitta, *J. Comput. Chem.*, **22**, 1252(2001)
- [2] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6070(2000)
- [3] 永井、松林、中原；第42回高圧討論会講演要旨集(2001) P.139

表1 反応物及び遷移状態の種々の物理量 (単位は、 μ : Debye, E 及び ΔG :kcal/mol)

	μ_{gas}	μ_{scw}	E_{dist}	ΔG_{gas}	ΔG_{scw}
反応物	3.3	4.1	3.6	-	-
遷移状態	7.4	13.3	11.5	78.3	39.8

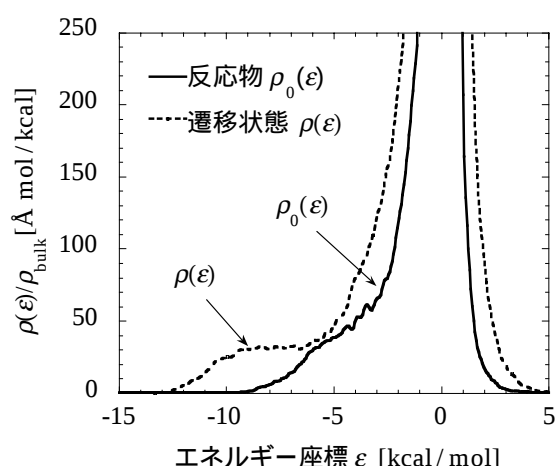


図2 反応物及び遷移状態に対する溶媒のエネルギー分布関数