

(阪大院基工) ○大野 創、高橋 英明*、田辺 幸輔、古川 信一、中野 雅由

【緒言】 極性溶媒中の開殻分子の電子状態は、量子化学計算の対象として興味深い。本研究では開殻型の遷移状態を経由するアルコールの脱水反応を取り上げる。通常、アルコールの脱水反応は酸触媒機構によって進行する。これに対し Nagai らは高温高压水において実験を行い、1,4-ブタンジオール(HO-(CH₂)₄-OH)の脱水の主たる反応経路がプロトン触媒によらないことを明らかにした[1]。我々はこの脱水反応が水の水素結合鎖に沿ったプロトン移動により触媒されると考え、biradical な遷移状態を経由する反応機構を仮定した(図1)。この遷移状態は気相中では不安定であるが、極性溶媒中では zwitterion として安定化する。また、高温高压水中では波動関数の揺らぎによってエントロピーが増加し、さらに安定化することが予想される。本研究ではQM/MM法とエネルギー表示の理論[2]をカップルさせた新規な手法(QM/MM-ER法)[3]を用いて、揺らぎの効果を含めた溶媒和自由エネルギーを計算する。反応物、遷移状態の溶媒和自由エネルギーから、この反応経路に伴う自由エネルギー変化を計算し、仮定した反応機構の妥当性を検証する。

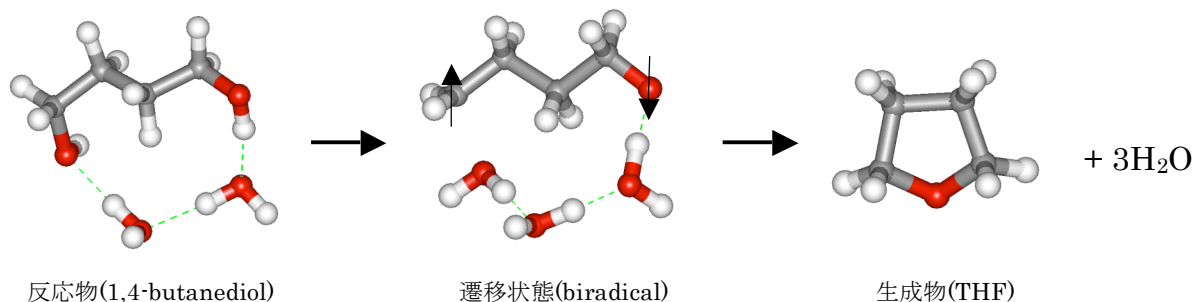


図1 プロトン移動機構による1,4-ブタンジオールの脱水反応

【理論】 QM/MM法では、全エネルギーはQM系のエネルギー、MM系のエネルギー、及びQM系とMM系との相互作用エネルギーの和で構成される。QM系の電子状態の計算にはKohn-Shamの密度汎関数法を用い、波動関数は実空間グリッドによって記述した。実空間グリッド法では、1電子軌道 $\varphi_i(\mathbf{r})$ に対する運動エネルギー \hat{T} の演算は、グリッド点における値 $\varphi_i(x_j, y_k, z_l)$ の差分によって、

$$\hat{T}\varphi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2h^2} \left[\sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \varphi_i(x_j + n_1 h, y_k, z_l) + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \varphi_i(x_j, y_k + n_2 h, z_l) + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \varphi_i(x_j, y_k, z_l + n_3 h) \right] \quad (1)$$

と表される[4]。ここで C_n は展開係数、 h はグリッドの幅、 N は差分の次数である。価電子が感じる有効コアポテンシャルはKleinman-Bylander型の擬ポテンシャルで記述した。以下に実空間QM/MM法とエネルギー表示の理論をカップルさせた方法を説明する。

通常の溶液の理論は、溶質の余剰化学ポテンシャル $\Delta\mu$ を溶質まわりの溶媒の空間的な分布関数によって記述する。エネルギー表示の理論では、 $\Delta\mu$ は空間的な分布関数の代わりに溶質-溶媒間の相互作用エネルギーの分布関数によって表される。位置と配向の6次元の変数を持つ空間的な分布関数は、通常、相互作用点間の分布関数の組によって表現される。これに対しエネルギー分布関数は、いかなる溶質-溶媒の組み合わせについても1次元の座標のみで記述できる。したがって、エネルギー表示の理論は、相互作用点という概念を必要としないのでQM/MM法のような第一原理的な手法との融合が容易である。しかしエネルギー表示の理論は相互作用が二体的であることを前提としているので、量子化学的な系へ適用するためには工夫が必要である。本研究では、溶質の電子密度を平均の電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r})$ で固定することにより、溶質-溶媒間相互作用を多体な部分と二体的な部分に分割する。電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r})$ を

持つ溶質の溶媒和自由エネルギー $\Delta\bar{\mu}$ は近似なしに

$$-\beta\Delta\bar{\mu} = \int d\varepsilon \left[\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon) + \beta\omega(\varepsilon)\rho(\varepsilon) - \beta \left(\int_0^1 d\lambda \omega(\varepsilon; \lambda) \right) (\rho(\varepsilon) - \rho_0(\varepsilon)) \right] \quad (2)$$

と記述できる。ここで $\rho(\varepsilon)$, $\rho_0(\varepsilon)$ はそれぞれ溶液系、純溶媒系のエネルギー分布関数であり、 $\omega(\varepsilon)$ は溶質-溶媒間の平均力ポテンシャルの間接部分、 λ は結合パラメータである。また、 β はボルツマン定数 k_B と温度 T との積の逆数である。平均分布 $\bar{n}(\mathbf{r})$ まわりの電子密度 $n(\mathbf{r})$ の揺らぎは溶質-溶媒間相互作用の多体的な効果を含み、これに伴う自由エネルギー変化 $\delta\mu$ は、新たにエネルギー座標を $\varepsilon_i = v(n, \mathbf{x}_i) - v(\bar{n}, \mathbf{x}_i)$ として導入することで式(2)と類似の式から計算できる。但し、 \mathbf{x}_i は i 番目の溶媒分子の座標である。

【計算条件】 1,4-butanediol と反応に関与する二個の水分子を QM 分子として扱い、交換相関汎関数には BLYP を用いた。MM 系は 252 個の TIP4P モデルの水分子で記述し、温度は 575 および 690 K、溶媒密度は 0.6 g/cm³ とした。タイムステップは 1 fs とし、平均の電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r})$ は 5 ps の平衡化後、50 ps のアンサンブル平均により決定した。またエネルギー分布関数は、溶液系では 50 ps、純溶媒系では 100 ps のアンサンブル平均により構成した。

【結果】 温度 690 K での反応物、及び遷移状態の溶媒和自由エネルギーとその分解項を表 1 に示す。 \bar{E} は溶液における波動関数の平均の歪みのエネルギーであり、 $\Delta\bar{\mu}$ は平均の電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r})$ を持つ溶質の溶媒和自由エネルギーである。また、 $\delta\mu$ は波動関数の揺らぎに伴う自由エネルギー変化である。遷移状態の双極子モーメントは 14.1 Debye と大きく、歪みのエネルギー \bar{E} (=12.7 kcal/mol) もかなり大きい。このことから溶液中では biradical の電子状態が大きく変化し、遷移状態が zwitterion として溶媒和されていることが分かる。この電子状態の変化は、遷移状態の全溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ が反応物のそれに比べ大きく減少することに寄与している。揺らぎの寄与 $\delta\mu$ は、反応物、遷移状態においてそれぞれ -4.0、-5.4 kcal/mol であり、極性溶媒中では波動関数の揺らぎによる寄与は無視できないことが分かった。溶媒和自由エネルギーから計算される活性化自由エネルギーは 575、690 K でそれぞれ 49.7、54.7 kcal/mol であり、Nagai らの実験値 50.0 kcal/mol (658 K, 0.6 g/cm³) とよく一致した。これらのことから、極性溶媒中で開殻型の電子構造が zwitterion に変化することにより遷移状態が安定化し、プロトン移動機構により 1,4-ブタンジオールの脱水が促進されることがわかった。

【参考文献】

- [1] Y. Nagai, N. Matubayasi, M. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **77**, 691 (2003).
- [2] N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys*, **113**, 6070 (2000).
- [3] H. Takahashi, N. Matubayasi, *J. Chem. Phys*, **121**, 3989 (2004).
- [4] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, Y. Saad, *Phys. Rev. B*, **50**, 11355 (1994).

表 1 自由エネルギーの分解項と双極子モーメント (690 K) (単位 : kcal/mol, Debye)

	$\Delta\mu$					$\Delta\mu$	dipole
	\bar{E}	$\Delta\bar{\mu}_{\text{nonpol}}$	$\Delta\bar{\mu}_{\text{pol}}$	$\delta\mu$	$\delta\mu_{\text{onsager}}$		
反応物	3.7	-1.8	0.4	-4.0	-0.2	-1.9	4.2
遷移状態	12.7	-4.5	-11.4	-5.4	-1.5	-10.1	14.1

$\Delta\bar{\mu}_{\text{nonpol}}$ は気相中の電子密度を持つ溶質の溶媒和自由エネルギーであり、 $\Delta\bar{\mu}_{\text{pol}}$ は溶質が分極することによる自由エネルギー変化である。従って $\Delta\bar{\mu} = \Delta\bar{\mu}_{\text{nonpol}} + \Delta\bar{\mu}_{\text{pol}}$ である。