

4E15

MO/MC 法を用いた化学反応に及ぼす溶媒効果に関する理論的研究 - 酢酸メチルのアルカリ及び酸加水分解反応 -

(山口大院理工) 山口 徹, 堀 憲次

1. はじめに

分子軌道 (MO) 計算や密度汎関数理論 (DFT) 計算により、様々な化学反応におけるエネルギー諸量を計算することができるが、それらはいずれも気相中における計算である。しかしながら、実際の化学反応は水、アセトニトリル、アルコールといった溶媒中で行われる場合が多い。従って、溶媒中での化学反応を正しく解析するためには、溶媒効果を含んだ形で計算を行うことが求められる。本研究では、酢酸メチルのアルカリ加水分解反応に MO/MC 法を適用して、水溶液中での溶媒効果の評価を行った。

2. MO/MC 法

一般的に MC シミュレーションを行う場合、静電力及びレナード・ジョーンズ型ポテンシャルを用いてエネルギーの計算を行い、溶媒和に関する差溶媒和自由エネルギー ($\Delta\Delta G_{\text{sol}}$) の計算を行う。計算される $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$ と、量子計算より得られた真空中のエネルギーを用いることにより、反応における溶媒効果の評価を行うことができる。MO/MC 法は、エネルギーの計算に MO 計算を用いたモンテカルロ (MC) シミュレーションである。 $\Delta\Delta G_{\text{sol}}$ を MO 計算により算出することができるため、より精度の高い評価が可能となる。しかしながら、本方法はしばしば長い計算時間を必要とする。従って今回は、比較的計算負荷の小さい半経験的 MO 法 (PM3 法) を用いた。

計算は、MO/MC 法を実行するプログラムを Fortran90 及び C++ 言語を用いて開発し行った。このプログラムは、MOPAC2000 及び

Gaussian03 より呼び出す形で実行することができる。

3. 酢酸メチルの加水分解反応への適用

酢酸メチルのアルカリ加水分解に対する MO/MC シミュレーションは、中心に溶質分子を、周辺に溶媒分子を複数個配置した液滴モデルを用いて行われた。溶質は、PM3 及び B3LYP/6-31+G* レベルで最適化された、酢酸メチルのアルカリ加水分解反応の TS、反応物及び生成物とした。溶媒は、温度 10K で平衡化した半径 7.0 Å の水分子液滴モデルより、半径 4.0 ~ 6.0 の範囲内で水分子を抽出して配置した。このとき、配置された水分子の数は 31 個であった。これらの液滴モデルに対し、温度 298.15K、変化距離 0.02 Å/step、変化角度 0.03rad/step で、 4.0×10^6 ステップのシミュレーションを行い、結果を得た。サンプリング及び系の受け入れ判定は、メトロポリスの方法に従った。

TS (B3LYP/6-31+G*) を溶質としたシミュレーション結果を図 1 に示した。縦軸は液滴モ

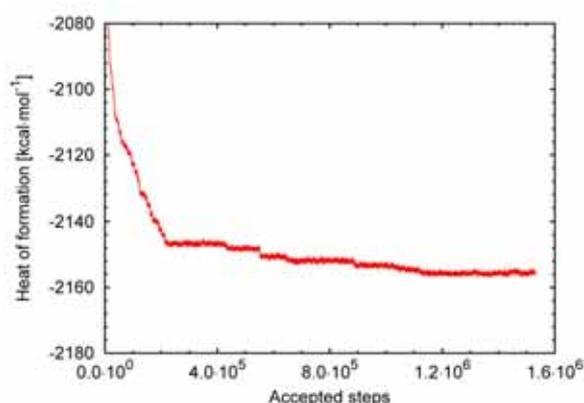


図 1 DFT 計算で最適化された TS を用いたシミュレーション結果

デルの生成熱を、横軸は受け入れられたステップ数を示している。この結果では、 4.0×10^5 ステップまでエネルギーが減少し、その後上下変動幅約 2 kcal mol^{-1} でエネルギーが遷移している。他のモデルのシミュレーションでも同様の傾向が見られた。そこで、 $4.0 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^6$ ステップでエネルギーの平均化の計算を行い系の全エネルギー (E_{aq}) を得た。各モデル間のエネルギー差 E_{aq} より、真空中での各構造のエネルギー差 (E_{gas}) 及び、最終構造 (図 2) より計算された水分子構造のエネルギー差 ($E_{\text{H}_2\text{O}}$) を減算し、差溶媒和自由エネルギー (E_{sol}) を算出した。得られたすべてのエネルギーを表 1 に示した。また、得られた本反応のエネルギーダイアグラムを図 3 に示した。

本反応の 60%メタノール溶液中での活性化エネルギーは、 $11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ と実測されている。また、生成物は四面体型中間体であり不安定であることが知られている。PM3 法の構造を用いた結果では、活性化エネルギーは $16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、反応物と生成物のエネルギー差は $-2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算され、エネルギーが不安定化していることから、真空中での計算を補正できたと考えられる。B3LYP/6-31+G*の構造を用いた結果では、エネルギーの最も高い点は生成物の $16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ と計算された。これは、生成物における E_{sol} が $14.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ と他より高く計算されているためであるが、これについては今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

今回、MO/MC法を用いて計算を行うことにより、真空中での計算結果を補正し、

水溶液中でエネルギーを得ることができた。今後は、IRC などの反応段階に従って MO/MCシミュレーションを行い、溶媒中でのエネルギー曲線を描きたいと考えている。

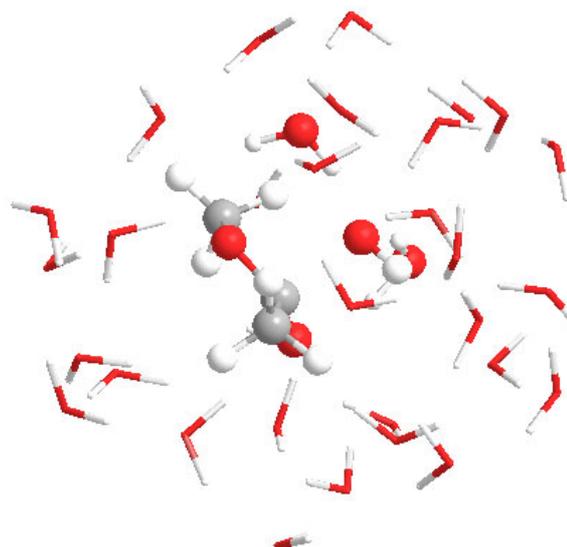


図 2 図 1 に示すシミュレーションで得られた最終構造

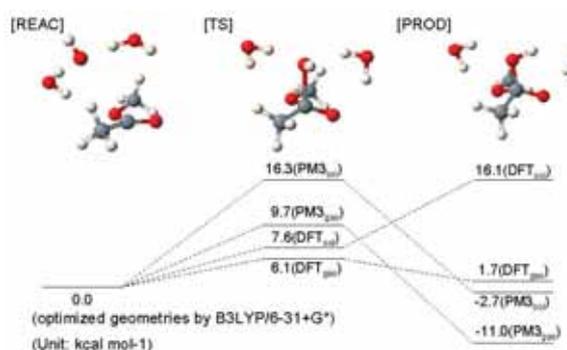


図 3 酢酸メチルの加水分解反応の構造及びエネルギーダイアグラム

表 1 シミュレーションにより得られたエネルギー

	E_{gas}	E_{gas}	E_{aq}	E_{aq}	E_{sol}	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	$E_{\text{H}_2\text{O}}$	E_{sol}	E_{gas}	E_{sol}
				+	$E_{\text{H}_2\text{O}}$				+	
REAC ^{PM3}	-279.9	0.0	-2164.3	0.0	0.0	-1761.1	0.0	0.0	0.0	0.0
TS ^{PM3}	-270.2	9.7	-2142.5	21.8	12.1	-1755.6	5.5	6.6	16.3	16.3
PROD ^{PM3}	-290.9	-11.0	-2164.8	-0.5	10.5	-1758.9	2.2	8.3	-2.7	-2.7
REAC ^{DFT}	-268.4	0.0 (0.0)	-2153.3	0.0	0.0	-1764.1	0.0	0.0	0.0	0.0
TS ^{DFT}	-271.4	6.1 (-3.0)	-2155.7	-2.4	0.6	-1765.0	-0.9	1.5	7.6	7.6
PROD ^{DFT}	-284.4	1.7 (-16.0)	-2153.4	-0.1	15.9	-1762.6	1.5	14.4	16.1	16.1

(All energies mean heat of formation in kcal mol^{-1})
(In E_{gas} , B3LYP/6-31+G*(PM3))