

## 2D3B

### QM/MM'-MC 法を用いた水溶液中における ハロゲン求核置換反応の自由エネルギーマップ (広島大院理、広島大 QuLiS) ○大久真幸、相田美砂子

E-mail:masa-ohisa@hiroshima-u.ac.jp

<序> 溶液中で進行する化学反応のメカニズムを理論化学的に明らかにするためには、溶媒の取り扱いが重要である。本研究では求核置換反応である  $RX + X^-$  ( $R=alkyl, X=halogen$ ) を計算対象とし、溶媒として 100 個の水分子を考慮する。反応の進行に伴う自由エネルギー変化を求めることによって、溶媒の反応経路に与える影響を検討する。

<計算手法> 自由エネルギー変化は自由エネルギー摂動法を用いて計算する。

$$\Delta A_{ij} = -kT \ln \left[ \left\langle \exp \left\{ -(E_j - E_i) / kT \right\} \right\rangle_{(i)} \right]$$

溶質分子と 100 個の水分子すべてに *ab initio* MO 法を用いることは計算時間的に困難である。そこで次の計算方法を用いる。

#### ①QM/MM-MC 法(QM:HF/6-31G\*, MM:TIP3P)

1. 溶質が  $i$  の状態において、20 000 000 の溶媒のコンフィグレーションを MM/MM-MC 法によって発生させ、NVT アンサンブルを形成する。
2. 発生させたアンサンブルから 1 つの溶媒のコンフィグレーションをランダムに選択し、QM/MM 法 (QM:溶質,MM:溶媒)を用いて溶質が  $i$  の状態と  $j$  の状態のエネルギー差を計算する。
3. 手順 2 を 2 000 回繰り返して平均を取る。

#### ②QM/MM'-MC 法(QM:HF/6-31G\*, MM:TIP3P)

計算対象である求核置換反応,  $RX + X^-$ , では溶質の電荷は  $-1$  であるため、溶質-溶媒間の電荷移動の寄与が大きいと考えられる。しかし、QM/MM-MC 法ではすべての溶媒分子を MM で表現しているために溶質分子と溶媒分子間の電荷移動を考慮に入れることはできない。そこで、上記の手順 2 においてハロゲンの第一水和圏内の水分子を QM で取り扱う。それ以外の水分子は MM で取り扱う。

<計算結果> 溶媒として 100 個の水分子を考慮した  $Cl^- + CH_3Cl$  の置換反応の自由エネルギーマップを ①と②で計算した結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。縦軸、横軸は 2 つの Cl--C 間距離とした。マップの等高線は気相中の遷移状態の構造における自由エネルギーの相対値である。気相中の IRC 経路は赤い破線で示す。QM/MM-MC 法の結果では水溶液中の反応経路は気相中の IRC とほぼ一致した。第一水和圏内の水分子を QM に置き換えた QM/MM'-MC 法では水溶液中の反応経路は気相中の IRC とは異なり、より C--Cl 間距離の短い反応経路をとることが分かった。

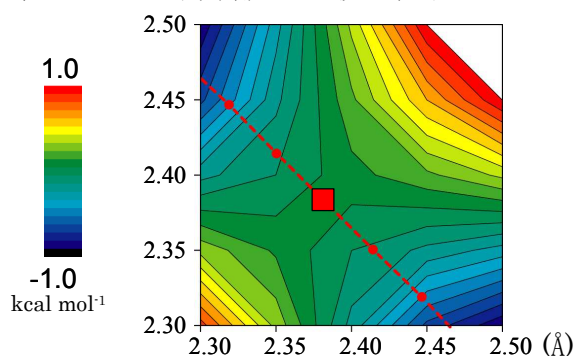


Fig. 1 QM/MM-MC 法による自由エネルギーマップ

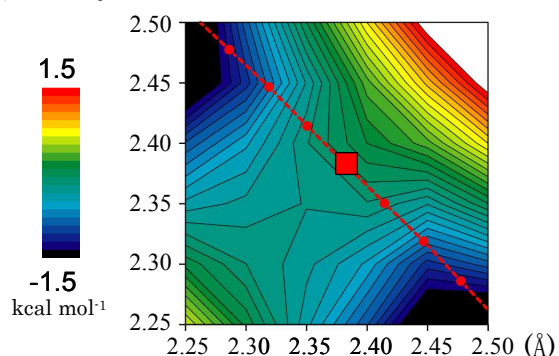


Fig. 2 QM/MM'-MC 法による自由エネルギーマップ