

水ナノクラスターを反応場とするストレッカー合成： 反応性のクラスター内位置依存性に関する理論的研究

¹北大院・総化, ²北大院・理, ³北大WPI-ICReDD

○赤羽 一平¹, 前田 理^{2,3}

【序】 化学反応に対する溶媒効果の微視的理解は、分子科学分野における重要な課題の一つである。近年、微小液滴や薄層といった不均一系において、溶液系とは異なる反応性を示す系が多数報告されており、反応場に依存した溶媒効果の違いに注目が集まっている[1]。その微視的理解は、実験的にも理論的にも進みつつあるが、反応時間が数時間や数日といった有機反応について、その機構全体を考慮した解析は容易ではない。理論的には、不均一な場を丸ごと再現し、かつ、そのような超長時間のシミュレーションを実施することは非常に難しいのが現状である。そこで本研究では、水 100 分子からなる水ナノクラスターをモデル反応場とし、その中でのストレッカー反応について、反応機構を議論する (Fig. 1)。本研究は、特定の実験結果を定量的に再現することを目的としたものではないことを強調したい。本研究では、反応段階に応じて、クラスター内部での好ましい反応位置や溶媒環境の反応性への影響がどのように変化するかを計算機実験的に調べ、それらの要因を定性的に議論する。

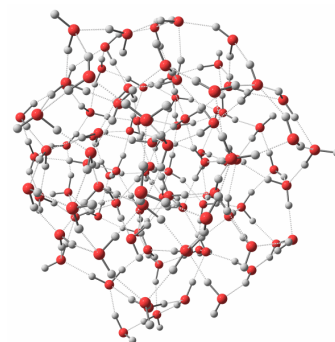


Fig. 1. (H₂O)₁₀₀ nanocluster

【方法】 本研究では電子状態計算プログラムから得られるポテンシャルエネルギー曲面 (PES) に反応物の位置 (深さ) を制限する外部ポテンシャルを付加するというアプローチを用いることで、水ナノクラスター内の特定の位置における反応経路の探索を行う。外部ポテンシャルとして、Zhang らの Switching Functions を改変したものを採用する[2]。これは、等方的な 3 次元井戸型ポテンシャルであり、二次微分までが常に連続となるよう設計されている。また、水ナノクラスターを球状にする外部ポテンシャルも付加する。今回は、ストレッカー反応の各段階においてプロトン移動が協奏的に起こる場合と段階的に起こる場合を含め議論する。その際、単成分および多成分の人工力誘起反応 (AFIR) 法[3]により、水の配置および様々な配置における遷移状態を系統的にサンプリングする。エネルギー計算には Orca プログラム[4]に実装されている GFN2-xTB 法[5]を、反応経路探索には GRRM プログラム開発者版の AFIR 法を、それぞれ用いる。

【結果・考察】 水ナノクラスターの中心から 0.0 Å, 2.5 Å, 5.0 Å に反応物の位置を固定し、アセトンとアンモニアからイミンが得られるまでの反応経路を得た。その結果、全体を通して、表面付近において反応が進行しやすいことが示唆された。他の反応段階、および結果の詳細な議論については当日行う。

【参考文献】

- [1] Z. Wei, Y. Li, R. G. Cooks, X. Yan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **71**, 31–51 (2020).
- [2] X. Zhang, S. Zou, L. B. Harding, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **108**, 8980–8986 (2004).
- [3] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, *et al.*, *J. Comput. Chem.* **39**, 233–250 (2018).
- [4] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327 (2018).
- [5] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 1652–1671 (2019).