

分子科学に基づく自己集合過程の理解

(京都大学) 佐藤啓文

【序】分子からなる均質な集団を理解する上で統計力学は非常に強力なアプローチである。しかし分子が反応によって変遷していく場合はどうであろうか。有限数の分子が集合して秩序の高い構造を自発的に形成する過程を自己集合とよぶ。最近、東京大学平岡グループは NMR を利用して過程を実験的に追跡する QASAP (Quantitative Analysis of Self-Assembly Process) と呼ばれる手法を開発している。我々は八面体カプセル型分子 $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ をはじめとした自己集合系を対象に、分子科学の立場からのその形成機構と過程の理解を試みた。

【自己集合過程の動力学】自己集合過程では、単一の最終生成物が高い収率で得られ、一般的な化学反応と類似しているが、膨大な種類の過渡種を経て進行すること、また数時間から時には数週間におよぶ長いタイムスケールの事象であることは注意を要する。しばしば化学反応は多次元空間におけるポテンシャルエネルギー曲面の幾何的な特徴、すなわち停留点とこれらを結ぶ一つの経路に基づいて理解されるが、この場合は単一の構造へ至る複数の経路が並存しており、タンパク質の折り畳み問題との類似性も指摘されている。ここでは要素還元的に個々の過渡種を考えるよりはむしろそれらの集団に着目しながら、系とその動力学を特徴づけることを試みた。具体的には、最終的に生成される分子よりもサイズの小さい分子全てを組成式のみで表現することとした。全ての過渡種の間を繋ぎを網羅的に考えた反応のネットワークを対象として、状態間の遷移をマスター方程式や微分方程式を解くことで自己集合過程の詳細を追跡した [1, 2, 3, 4]。

【量子化学的モデルハミルトニアン】過程で現れる中間体の具体的な構造やそれらの変遷にも興味を持たれるが、既存の理論的アプローチにはいくつかの問題がある。一つは、数多くの中間体が存在し、個々の中間体にも膨大な数の異性体が存在していることである。すなわち、特定の少数の最適化構造に限定するのではなく、広域的なエネルギー面の探索が必須である。加えて、分子サイズが 800 原子程度と通常量子化学計算では扱いにくい上に、鍵となる金属-配位子間結合を記述するためには古典的な力場では不十分である。そこでこれらの問題を解決するために井内らによって開発された量子化学的モデルハミルトニアンをもちいた方法を採用した。この方法を用いると、汎用の密度汎関数理論計算と同程度の精度を保ちながら、広域的な構造探索が可能となる。 $[\text{Pd}_6\text{L}_8]^{12+}$ の自己集合過程に対してこの方法を用い、その最終段階において光学異性に由来する二つの異なる経路が重要な役割を果たしていることを見出した [5, 6]。

なお、一連の研究は、松村祥宏博士 (分子研)、井内哲博士 (名古屋大学)、高橋聡博士 (東京大学)、平岡秀一教授 (東京大学) らと共同で行った。

参考文献

- [1] Y. Matsumura, S. Hiraoka, and H. Sato, "A reaction model on the self-assembly process of octahedron-shaped coordination capsules", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 20338-20342 (2017).
- [2] T. Iioka, S. Takahashi, Y. Yoshida, Y. Matsumura, S. Hiraoka, and H. Sato, "A kinetics study of ligand substitution reaction on dinuclear platinum complexes: Stochastic versus deterministic approach", *J. Comp. Chem.*, **40**, 279-285 (2019).
- [3] S. Takahashi, Y. Sasaki, S. Hiraoka, and H. Sato, "A stochastic model study on the self-assembly process of a Pd", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 6341-6347 (2019).
- [4] S. Komine, S. Takahashi, T. Kojima, H. Sato, and S. Hiraoka, "Self-Assembly Processes of Octahedron-Shaped Pd", *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 3178-3186 (2019).
- [5] Y. Matsumura, S. Iuchi, and H. Sato, "A model electronic Hamiltonian for the self-assembly of an octahedron-shaped coordination capsule", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 1164-1172 (2018).
- [6] Y. Matsumura, S. Iuchi, S. Hiraoka, and H. Sato, "Chiral effects on the final step of an octahedron-shaped coordination capsule self-assembly", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 7383-7386 (2018).