

# 利 用 報 告 書

課 題 名 化学反応の経路に関する理論的研究

Theoretical Study on Chemical Reaction Patha

利用者名 湊 敏 (教養部助教授)

## 1 . 研究目的・内容

本研究は、分子軌道計算により化学反応の経路を求め、求められた経路に基づいて軌道相互作用を考察することにより化学反応機構を明らかにし、新しい化合物や特定の化合物の合成のための分子設計に役立つ知見を得ようとするものである。本年度は、主として対称禁制の反応である1, 3-転移の経路と反応機構および $\alpha$ -ヘリックス蛋白質におけるペプチドグループの一次元的分子鎖の構造とその一次元的分子鎖におけるプロトン移動について考察した。

1, 3-転移については、アリル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ) 上でのメチル基およびCl基の転移をモデル系として選び、メチル基の転移についてはその立体化学について、Cl基の転移についてはその孤立電子対の役割に注目して研究を進めた。

ペプチドグループの一次元的分子鎖については、ホルムアミドの水素結合系をモデルとして選び、それらの多量体の構造について研究した。また、プロトン化ホルムアミド2量体におけるプロトン移動についても研究した。

## 2 . 研究方法・計算方法

分子軌道計算は、GAUSSIAN80, GAUSSIAN82, およびAMPACにより行った。エネルギーの極値を与える構造については、振動解析を行い求められた構造が安定中間体であるか遷移状態であるかを確かめた。

### ① 1, 3-転移について

メチル基の転移については、立体保持をとまなうシュブラーシュブラー型 (S-S) の経路と立体反転をとまなうシュブラーアンタラ型 (S-A) の経路をST0-3G, 3-21G基底を用いて、RHF法で求めた。また、ST0-3G基底ではMP2法でもこれらの経路を追跡した。

Cl基の転移については、3-21G基底によりRHF法でその経路を求めた。

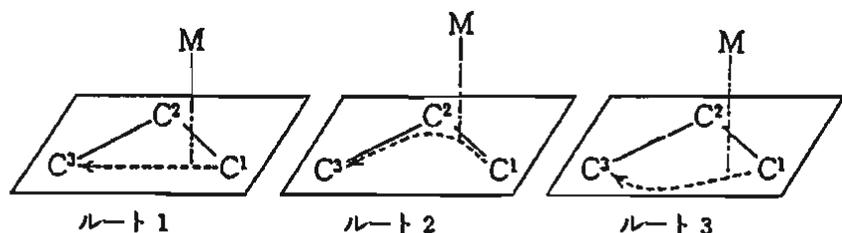
### ② ペプチドグループの一次元的分子鎖について

ホルムアミド単体および2量体については、6-31G基底によるRHF法とMNDO-PM3法でそれらの構造を求めた。ホルムアミド3量体・4量体の構造およびプロトン移動の経路については、MNDO-PM3法で求めた。

## 3 . 研究成果

### ① 1, 3-転移について

メチル基のS-S型の経路はルート2であり、メチル基のS-A型の経路およびCl基の経路はルート3であることが分



かった。表1に活性化エネルギーを示した。メチル基の転移は、対称禁制の反応であることを示し、非常に高い活性化エネルギーを持っている。しかし、電子相関を含んだS-S型の径路では活性化エネルギーが6割弱程度に低下している。一方、S-A型の径路では電子相関を考慮するとメチル基とアリル基に分解することが分かった。S-S型の径路につい

表1. 活性化エネルギー (Kcal/mol)

	STO-3G		3-21G
	RHF	MP2	RHF
メチル基 (S-S)	167.2	91.9	131.5
メチル基 (S-A)	177.6	X	114.1
Cl基			47.4

ては、基底函数の精度をあげた電子相関を考慮した計算ではさらなる活性化エネルギーの低下が期待されるので、メチル基の1, 3-転移はS-S型で連続的1, 2-転移の様相をおびていると考えられる。S-S型の立体保持をとまなう径路は、実験により観測されている結果と一致している。Cl基の転移については、現実的な活性化エネルギーを与えている。メチル基のS-A型径路とCl基の径路の活性化エネルギーの大きな差は、転移する基のp軌道の大きさの差にあると考えられる。即ち、Cl場合には軌道の広がり大きい3p軌道とアリル基の両端の2p軌道がうまく重なることができるが、メチル基の場合には2p軌道は広がりが小さくアリル基の軌道とうまく重なることができないためと考えられる。

②ペプチドグループの一次元的分子鎖について

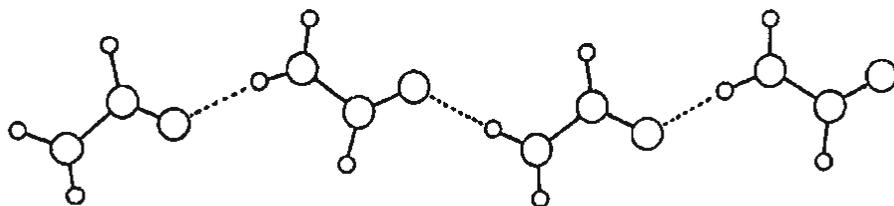
ホルムアミドおよびその2量体について、その構造とエネルギー変化を6-31G, MNDO-PM3法で考察した。MNDO-PM3法は、ホルムアミド単体の平面性は正しく再現できないが、水素結合距離は6-31G法とほぼ一致する値を示すことが分かった。MNDO-PM3法で、ホルムアミドが平面の分子であるとしてその4量体までの構造を求めた。図1に4量体の構造を示した。図1からホルムアミドは、一次元的水素結合鎖を作ることが分かった。また、プロトン化ホルムアミド2量体におけるプロトン移動の活性化エネルギーは、16.5kcal/molと計算された。

表2. エネルギー・エントロピー変化

	dimer	trimer	tetramer
n	2	3	4
$\Delta E_{n-1,n}^{\square}$	-8.3		
$\Delta S_{n-1,n}^{\square}$	-18.836		
$\Delta E_{n-1,n}^{\square}$	-2.7	-3.9	-4.4
$\Delta S_{n-1,n}^{\square}$	-46.381	-50.210	-48.951

□ kcal/mol, □□ e.u,

上段: 6-31G, 下段: MNDO-PM3



4. 発表・出版実績

図1. ホルムアミド4量体の構造

市ノ瀬, 湊, 日本物理学会年会, 4月31日, 於阪大

岡田, 阿部, 谷口, 山辺, 湊, Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2129(1989).