

# シクロヘキサンの立体配座解析: 反応経路自動探索法の現状と課題

(量子化学探索研) 大野 公一、時子山 宏明

[序] 反応経路自動探索法[1-3]を用い GRRM プログラム[4]でポテンシャル表面を調べると、立体配座解析ができる[5, 6]。基本的な有機分子であるシクロヘキサン ( $C_6H_{12}$ ) の立体配座解析を行ったところ、通常の教科書にほとんど明記されていないことや今後解決すべき課題が明らかになった。

[方法] B3LYP/6-31G(d), B3LYP/cc-pVTZ, RHF/STO-3G, PM3 などの電子状態計算レベルで G09 を用い、GRRM プログラム (GRRM) [4]で反応経路自動探索を行った。その際、OPTION として、探索範囲を低エネルギー障壁経路に限定する LADD と、結合が切れたらその先は追跡しないようにするため Bond Condition を使用した。得られた探索結果の可視化には、GRRM-GDSP を用いた。

[結果と考察] どの計算レベルでも、2つの安定構造 (EQ)と2つの遷移構造 (TS) が得られた。最安定構造はいす形 (EQ0)で、それより約 26 kJ/mol 高いところにねじれ形 (EQ1)がある。EQ0とEQ1はEQ0から約 48 kJ/mol のところにある TS0 (半いす形)を経て互いに結ばれている。ねじれ形 (EQ1)はそれより約 4

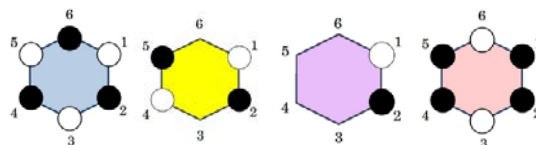


図1 左から、EQ0:いす形(chair)、EQ1:ねじれ形(skew)、TS0:半いす形(half chair)、TS1:舟形(boat)

kJ/mol の高さの TS1 (舟形)を経て同じ EQ1と結ばれている。GRRM では、同等な構造を重複して探索しないので、4種類の構造 (EQ0, EQ1, TS0, TS1) が、1つずつ探索されているが、実際には、どの炭素原子がどの位置に来るかによって、複数の立体配座が存在する。通常、教科書で使われているシクロヘキサンの炭素骨格表示では、立体配座の数え上げは容易でない。6個の炭素原子を環状に並べ、各原子の上下へのずれを○と●で区別すると、図1に示すように、シクロヘキサンの立体配座の識別が容易になる。○●の反転で2種類、環の中心軸の回転でEQ1とTS1は3種類、TS0は6種類生じることを考慮すると、いす形は2種類、ねじれ形は6種類、舟形は6種類、半いす形は12種類あることがわかる。合計 26 種類の立体配座間の関係は、図2、図3のようになる。

各立体配座の個数がこうなることや、全体の反応経路が整然とした2重6角錐型になることは、よく使われている通常の教科書にほとんど記載されておらず、GRRM の出力にも示されていない。

[結論・展望] GRRM プログラムでは、探索の効率化のため、同等構造を重複探索しないようにしているが、実際の反応経路マップを得るためには、個々の構造を適切に再構築し、反応経路マップもそれにあわせて再構成する必要がある。これらの解析作業を全面的に自動化することは、本来可能であるはずだが、未だ実現していない。今後に残された重要な課題である。

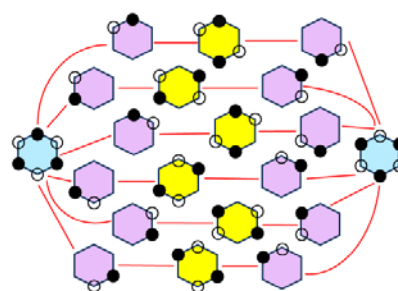


図2 シクロヘキサン環の反転経路

[1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384, 277 (2004).

[2] S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, 5742 (2005).

[3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006).

[4] GRRM プログラム (GRRM11, GRRM14)、<http://iqce.jp/GRRM/>

[5] H. Satoh, T. et al., J. Theory Comput. 12, 5293 (2016).

[6] N. Kishimoto, Chem. Phys. Lett. 667, 172 (2017).

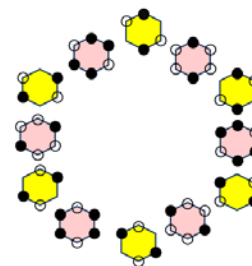


図3 ねじれ形・舟形環状変換経路