



○浅沼文彦、片岡洋右

法政大学工学部物質化学科

## 【緒言】

有機合成の分野において、量子化学的手法を用いて生成系、反応系の最安定構造や遷移状態の構造、エネルギーの推移などを探求することは有用であることがわかっている。非経験的分子軌道法ソフトとして非常に多く用いられているもので Gaussian があるが、このソフトを用いて密度汎関数法による量子化学計算も行うことができる。本研究では、Gaussian を用いて、密度汎関数法による S<sub>N</sub>2 反応の解析を行った。本研究で対象とした系は、(S)-2-クロロブタンを塩基で処理し、(R)-2-ブタノールが生成するというものである。

## 【方法】

入力データの作成には、Gaussian の可視化ソフト Gauss View を用いた。その後、B3LYP/6-31G(d)で構造最適化の計算を行い、反応系である(S)-2-クロロブタンと、生成系である(R)-2-ブタノールの最安定構造を求めた。この時、水酸化物イオンと塩化物イオンはそれぞれ(S)-2-クロロブタンと、(R)-2-ブタノールの無限遠に存在するものとして、エネルギーは双方の和で表されるものとする。次に、(S)-2-クロロブタンに水酸化物イオン、(R)-2-ブタノールに塩化物イオンをそれぞれ中心の炭素から約 3.5 Åほどの距離に置き、さらに構造最適化を行う。これによって、2つの局所的な最小値が求められた。それらの構造を入力データとし、STQN 法を用いて遷移状態の構造を求めた。そこで得られた遷移状態の構造を入力データとしてIRC 計算を行い、反応系と生成系とを結ぶ遷移状態であることが確かめられた。ここまでは溶媒の存在を無いものとして計算を行ったが、次に、溶媒として水分子 1、2 個を系に含め、同様の計算を行った。

## 【結果】

反応系～遷移状態の間の局所最小値を 1、遷移状態～生成系の間の局所最小値を 2 とする。計算の結果から、局所最小値 1 と遷移状態の間の活性化エネルギーは 3.72 kcal/mol、局所最小値 2 と生成系の間の活性化エネルギーは 6.88 kcal/mol であった。次に、水分子 1 個を計算に含めた場合、活性化エネルギーはそれぞれ 8.41kcal/mol と 6.3kcal/mol であり、水分子を 2 個含めた場合はそれぞれ 12.7kcal/mol と 5.43kcal/mol であった。この結果によると、各点で一様にエネルギーが下がるのではなく、遷移状態や局所最小値 2、生成系に比べて反応系や局所最小値 1 でエネルギーの変化が大きく、つまり、水分子を付加することによって局所最小値 1 と遷移状態の間の活性化エネルギーが上がると言えることがわかった。

## 参考文献

- [1] James B.Foresman, Eileen Frish, 田崎健三(訳), "電子構造論による化学の探求", Gaussian Inc., 1998
- [2] John McMurry, 伊藤ショウ(訳), 児玉三明(訳), "有機化学概説 上", 東京化学同人, 1996