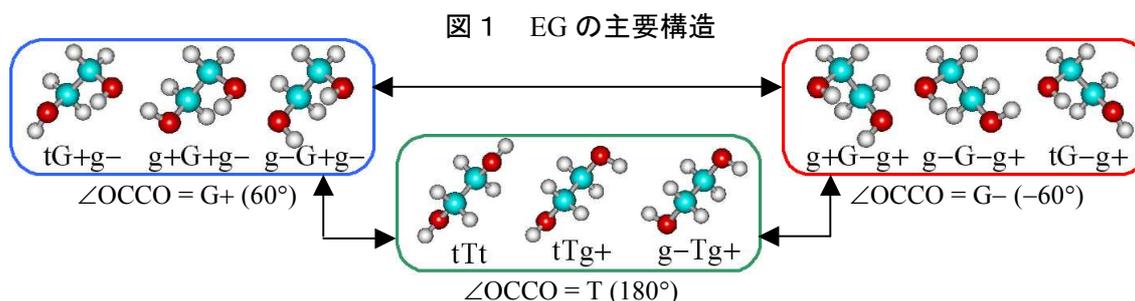


エチレングリコールの構造異性化の経路についての Direct ab initio MD 法計算による研究

(広島大院理・広島大 QuLiS) ○坂宗和明, 相田美砂子

1. 序

エタン誘導体のひとつであるエチレングリコール(EG: HOCH₂CH₂OH)は2個のOH基を持ち、分子内水素結合が可能であるため多様な構造をとりうる(図1)。また、Arマトリックス中の実験において、赤外光による振動励起によって∠OCCOの配座がG⇒Tと変化し、構造異性化が起こることが知られている¹⁾。本研究は、このようなEGの構造異性化の経路と異性化に必要な条件を特定することを目的としている。そこで、まず ab initio MO 法計算によるEGの安定構造・遷移状態構造の計算、ポテンシャルエネルギーマップとIRCにより構造異性化の経路を確認した。次に、代表的な構造を初期構造として、MD法計算の1stepごとにab initio MO法計算を行うDirect ab initio MD法計算を行い、EGの構造異性化についてのシミュレーションを行った。

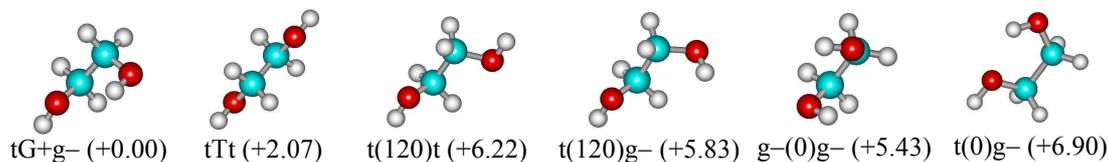


2. 計算方法

計算プログラムは、ab initio MO法計算に Gaussian03, HONDO, GAMESS, HyperChem, SPARTAN を、Direct ab initio MD法計算では HONDO を用いた。計算レベルは基本的には HF/6-31G*、MO計算の一部で MP2/6-31G*, MP2/6-311++G**を用いている。

Direct ab initio MD法計算の初期構造には2種類の安定構造と、∠OCCOの配座の変化に関係した TS4種類を加え、合計6種類の構造を使用した(図2)。安定構造の場合は約15kcal/molの運動エネルギーを与え時間刻み0.2fs/stepで10000stepsの、TSの場合は約9kcal/molの運動エネルギーを与え時間刻み0.1fs/stepで20000stepsの、エネルギー一定のMD計算を行った。また、各初期構造について10本以上のMD計算を実行した。

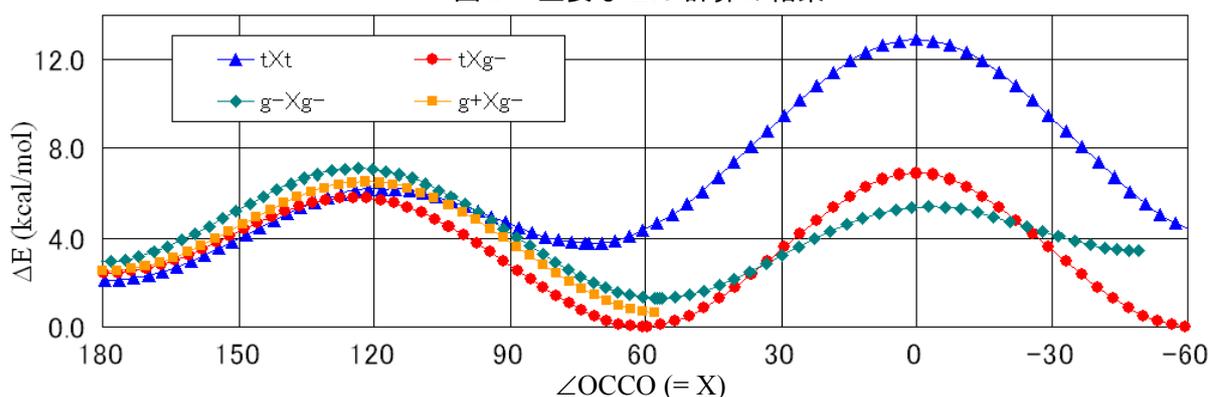
図2 MD法計算の初期構造 (ΔE: kcal/mol)



3. 結果

ab initio MO 法計算によってポテンシャルエネルギーマップや IRC(図3)を求めた。その結果、 $\angle\text{OCCO} = 180^\circ$ (T)付近では OH 基が両方とも t (*trans*)の配座をとる構造が安定、 $\angle\text{OCCO} = 60^\circ$ (G+)付近では 1 個が t (*trans*),もう 1 個が g- (*gauche-*)の配座をとり分子内水素結合を 1 本持つ構造が安定、 $\angle\text{OCCO} = 0^\circ$ 付近では両方とも g- (*gauche-*)の配座をとり分子内水素結合を 2 本持つ構造が安定であることがわかった。

図3 主要な IRC 計算の結果

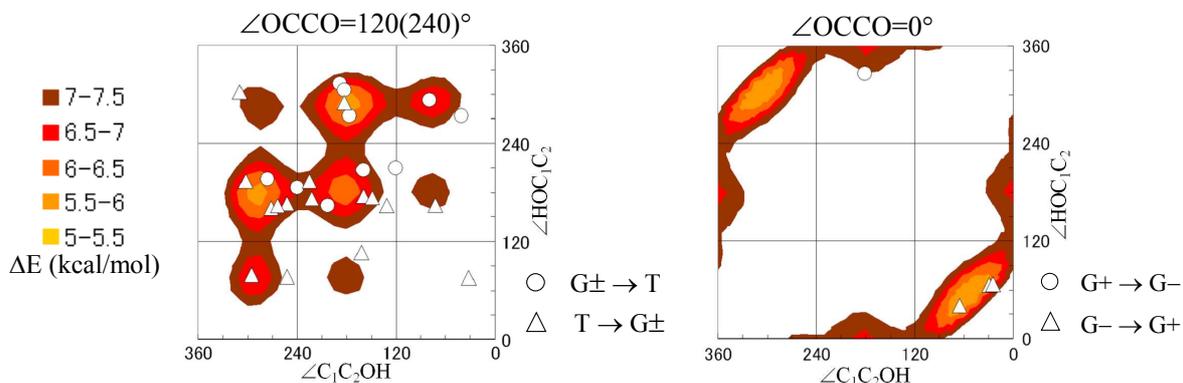


ab initio MD 法計算の結果、熱エネルギーを各原子にランダムに与えたような場合、 $\angle\text{OCCO}$ の配座の変化を伴う EG の異性化は非常に起こりにくいことが見出された。初期構造が安定構造の MD では $\angle\text{OCCO}$ の配座の変化を伴う異性化はまったく起こらなかった。

初期構造が TS の MD では、 $\angle\text{OCCO} = \text{T} \leftrightarrow \text{G}\pm$, $\text{G}+ \leftrightarrow \text{G}-$ のどちらの異性化についても観測された。その多くが前述の MO 計算で予測された構造をとっている(図4)。しかし、比較的障壁が低いはずの $\angle\text{OCCO} = \text{G}+ \leftrightarrow \text{G}-$ の異性化はあまり起こらなかった。これは、この経路が(水素結合を含み)ある程度決まった構造でないと通過できない『狭い』経路であるからだと考えられる。

また $\angle\text{OCCO} = \text{G}\pm \Rightarrow \text{T}$ の異性化が起きた場合、 $\angle\text{OCCO} = \text{T}$ の領域でとどまることなく再度異性化してしまう $\angle\text{OCCO} = \text{G}+ \leftrightarrow (\text{T}) \leftrightarrow \text{G}-$ という形のものが大半であった。これについては、 $\angle\text{OCCO} = \text{T} \Rightarrow \text{G}\pm$ の異性化の障壁が低いことが要因の一つである。

図4 TS 付近ポテンシャルエネルギーマップと MD の通過点



(参考文献)

1) Park C G, Tasumi M, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2757-2762.