

1E07

密度汎関数法によるポリフルオロアルカンの気相酸性度の推定

(産総研^{*}, 九大先導研^{**}, ロカソラーノ化学物理研究所^{***})
深谷治彦^{*}, 小野泰蔵^{*}, 園田高明^{**}, 三島正章^{**}, マグダレーナ パシコウスカ^{**},
ミン チャン^{**}, ホセ-ルイス M. アボード^{***}

【序】

我々の研究グループでは、各種強酸及び超強酸の構造と物性に及ぼすフッ素原子効果について、計算化学的および実験化学的な研究を行っている。気相酸性度は、FT-ICR(Ion Cyclotron Resonance)-質量分析法を用いて測定することができるが、精密な測定のためには、酸性度既知で、測定するサンプルと数kcal/mol以内の酸性度を持つ基準物質が必要である。そのためには、事前に、測定するサンプルの酸性度を、数kcal/mol以内の誤差で見積もる必要がある。高精度な計算手法を使えば、要求される精度での酸性度の見積もりも可能であるが、本研究で対象としているようなフッ素原子を多く含む分子では、計算機リソースの制限から、高精度な手法による計算が困難なことが多い。我々はすでに、零点振動エネルギー(ZPE)補正を行ったB3LYP/6-311+G(d,p)レベルでの計算結果が、実験値と近い値を与えることを報告しているが¹⁾、今回はより詳細な検討を行ったので、その報告をする。

【計算方法】

計算はGaussian 03 プログラムを使用し、混合型密度汎関数法であるB3LYP法により、6-311+G(d,p)と 6-31G(d)の2種類の基底関数系を使用し、全構造最適化および振動計算を行った。また、比較のためにG2MS法、

$$\Delta E(G2MS) = \Delta E[CCSD(T)/6-31G(d)] + \Delta E[MP2/6-311+G(2df,2p)] - \Delta E[MP2/6-31G(d)]$$

により高精度エネルギーを計算した。Natural bond orbital (NBO) 解析は、Gaussian 03 プログラムに組み込んだ NBO 5.G プログラムを使用して行った。

【結果と考察】

実験値の得られている19種類の化合物について、B3LYP法による計算を行った(表1)。B3LYP/6-311+G(d,p)に比べて、B3LYP/6-31G(d)は酸性度を過大評価することがわかった。これは、後者にはdiffuse functionがないため、アニオンの安定化が不十分なためと考えられる。しかし、B3LYP/6-31G(d)での最適化構造で、B3LYP/6-311+G(d,p)による一点計算を行うと、B3LYP/6-311+G(d,p)// B3LYP/6-311+G(d,p)での計算結果と1 kcal/mol以下のエネルギー差での一致が見られ、構造最適化はB3LYP/6-31G(d)レベルで十分であることがわかった。つぎに、B3LYP/6-311+G(d,p)// B3LYP/6-31G(d)でのZPE補正エネルギーとGibbsの自由エネルギーを計算した。実験値は ΔG に相当するものであるが、計算値の ΔG は実験値と比べると、平均で5

kcal/molほど過小評価した結果が得られた。ZPE補正エネルギーは実験値と近い値を与え、その平均誤差は 0.7 kcal/mol (標準偏差は 2.8 kcal/mol) であり、G2MS法の-0.5 kcal/mol (2.4 kcal/mol) に匹敵する値が得られた。実験値と計算値を比較すると、CF₃SHの計算値の誤差が特に大きいことがわかり、これは、硫黄原子が第3周期元素であり、相対論効果を取り入れた基底関数系を使う必要があることを示していると思われる。したがって、CF₃SHを除いて平均誤差を算出してみたところ、ZPE補正エネルギーとG2MS法の両者とも標準偏差は 1.5 kcal/molと向上したが、平均誤差は前者が 1.5 kcal/mol、後者が 0.1 kcal/molとG2MS法の優位性が認められた。しかし、G2MS法では大きな分子の計算ができず、B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)でのZPE補正エネルギーは、気相酸性度の推定法として十分有用であると考えられる。講演では、NBO解析結果をもとに、フッ素原子によるアニオン安定化効果についても報告する予定である。

表1 酸性度の計算結果^a

Molecule	expl. ^c	$\Delta E(\text{TZ})^d$	$\Delta E(\text{DZ})^e$	Single point calculation ^b			
				ΔE	+ZPE	ΔG	$\Delta G(\text{G2MS})$
1 PhCOCH ₂ CN_C1	326.4	337.9	349.6	337.9	329.4	323.5	327.4
2 PhCOCH ₂ CN_C1	326.4	338.2	349.4	338.4	330.1	324.0	327.8
3 PhCOCH ₂ CN_Cs	326.4	337.3	349.1	337.3	328.9	323.0	326.9
4 CF ₃ SH_Cs	327.5	327.7	339.4	327.7	321.6	316.3	321.8
5 CF ₃ CH ₂ CO ₂ H	327.7	337.7	351.5	337.7	329.1	322.9	327.0
6 HCl	328.3	332.7	341.0	332.7	328.5	324.0	330.3
7 CNCH ₂ CN	328.3	336.5	348.3	336.5	328.1	322.1	328.4
8 pCF ₃ PhOH	330.1	340.1	350.5	340.1	331.4	325.3	329.8
9 (CH ₃ CO) ₂ CH ₂	336.7	344.7	357.5	344.7	336.4	329.8	333.8
平均誤差 ^f		8.3(9.4)	19.8(20.8)	8.3(9.4)	0.7(1.5)	-5.2(-4.5)	-0.5(0.1)
標準偏差 ^f		3.8(2.5)	4.5(3.6)	3.8(2.5)	2.8(1.5)	2.7(1.6)	2.4(1.5)
10 EP2C_1	313.4 ^g	323.4	344.3	323.5	313.8	307.8	h
11 EP2C_2	313.4 ^g	319.6	342.1	319.7	309.9	302.9	h
12 AdaH ⁱ	319.6 ^g	331.4	351.5	331.5	322.1	315.9	h
13 tBuOH	324.0	331.3	349.8	331.2	322.3	316.6	h
14 tBH_C ₃	326.6	335.5	358.3	335.3	325.7	318.4	h
15 C ₆ F ₅ CH ₂ CN	327.6	338.3	351.8	338.3	329.2	324.7	h
16 NorH ^j	334.4	345.0	365.8	345.1	335.8	329.6	h
17 mCF ₃ PhCH ₂ CN_an	335.3	344.2	356.1	344.2	335.3	330.1	h
18 mCF ₃ PhCH ₂ CN_sy	335.3	344.5	356.3	344.4	335.5	330.9	h
19 NorH ₂ ^k	335.8	353.5	373.5	353.5	344.2	337.5	h
平均誤差 ^l		9.3(9.8)	24.4(25.0)	9.3(9.8)	0.8(1.1)	-5.2(-4.8)	
標準偏差 ^l		3.5(2.8)	6.5(6.0)	3.5(2.8)	2.9(2.5)	2.9(2.6)	

^a HA H⁺ + A⁻ のエネルギー変化。 ^b B3LYP/6-311+G(d,p)// B3LYP/6-31G(d)。 ^c 特記以外 I. A. Koppel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8654-8657。 ^d B3LYP/6-311+G(d,p)// B3LYP/6-311+G(d,p)。 ^e B3LYP/6-31G(d)// B3LYP/6-31G(d)。 ^f 1 から 9 までの分子の実験値との誤差の平均。カッコ内はCF₃SHを除いて計算。 ^g 園田ら第30回フッ素化学討論会, O-10 (2006)。 ^h could not be calculated。 ⁱ 1H-perfluoroadamantane。 ^j 1H-perfluorobicyclo[2.2.1]heptane。 ^k 1H,4H-perfluorobicyclo[2.2.1]heptane。 ^l 1 から 19 までの分子の実験値との誤差の平均。カッコ内はCF₃SHを除いて計算。

1) 深谷ら、第31回フッ素化学討論会, O-02 (2007)。