

■序論■ 一般に S_N2 反応は、反応の遷移状態付近での置換基の反転 (Walden inversion) を伴うため、置換基の種類により、その後の反応性が大きく影響を受ける。たとえば、ハロゲン交換 S_N2 反応

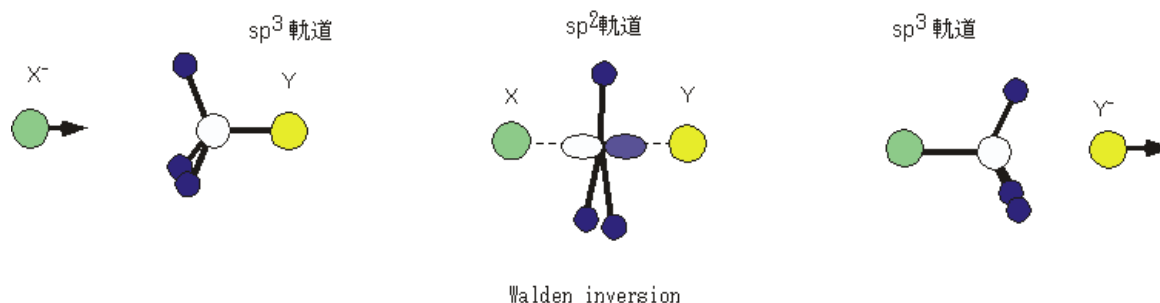


の場合、置換基 (R) が水素原子 (R=H) の時に比べ、メチル基 (R=CH₃) の反転を伴う S_N2 反応の場合、反応速度が数桁低下する。一方、反応の活性化エネルギーは、水素原子およびメチル基ともに負の活性化エネルギーを持つため、反応性の違いは動的立体効果が反応 (I) へ直接的に影響していることになると思われる [scheme 1]。

本研究では、S_N2 反応における立体効果の本質を解明するため、置換基 R を水素原子 (R=H) およびメチル基 (R=CH₃) について、ダイレクト・アブイニシオ・トラジェクトリー法により、理論的に研究した。

■計算方法■ まず、反応の活性化エネルギーを求めるため、Static な ab-initio および DFT 計算を行った。計算レベルは、HF/3-21G(d)から、B3LYP/6-311+G(d,p)および、QCISD/6-311+G(d,p)まで、数種の計算レベルにて、R=H および CH₃ について、それぞれの活性化エネルギーを計算した。反応座標に沿う、各点では、振動数計算により、平行点および遷移状態であることを確認した。

ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミックス計算[1-3]は、まず反応種 CR₃Cl(ここで R=H および CH₃)の構造を HF/3-21+G(d)レベルで最適化し、C-F 間距離を 7.0-8.2Å の範囲で、および F-C-Cl 角を 130-180 度の範囲でランダムに発生させ、初期配置とした。次に、CR₃Cl の内部温度を 10K になるように振動エネルギーを与え、2 体間の衝突エネルギーを 0-30 kcal/mol とし、その後のダイナミックスを追尾した。メチル基の数の効果を明らかにするため、R_nH_{3-n}Cl (n=0-3)について、トラジェクトリー計算を行った。また、比較のため、仮想的に水素原子の質量をメチル基と同じにした系 (m=15m_H) とした場合のトラジェクトリーも計算した。



Scheme 1

■結果・考察■ Static ab-initio 計算の結果、 $R=H$ および CH_3 についての活性化エネルギーは、メチル基数 (n) の増加とともに、増加したが、全ての計算レベルで負の値を示した。

2 体間の衝突エネルギーをゼロから 30kcal/mol までの範囲で 0.5kcal/mol ずつ増加し、その後のダイナミックスを追尾した。衝突エネルギー 36.3kcal/mol、 $R=CH_3$ ($n=3$) におけるトラジェクトリー計算結果の 1 例を図に示す。時間ゼロでスタートした F^- は、0.1ps 後に錯合体を生成し、0.13ps でサドルポイントを通過した。その後、 Cl^- イオンは脱離した。エネルギーの経時変化に見られるスパイク状のカーブは、メチル基の $C-H$ 振動の複雑なカップリングによるものである。 $R=CH_3$ ($n=0-3$) についての、トラジェクトリー計算の結果、メチル基数 (n) がゼロの反応 ($F^- + CH_3Cl$) は、衝突エネルギーがゼロの場合も反応が効率良く進行するが、メチル基数が増加するにつれて、反応の進行に必要な衝突エネルギーが増加した。

質量 15 を持つ仮想的な水素原子によるトラジェクトリーは、衝突エネルギーがゼロの場合においても進行した。また、アブイニシオ計算の結果、 $n=0-3$ では、全て活性化エネルギーが負であることより、上記の特異的な反応性は、動的な立体効果であると結論できる。

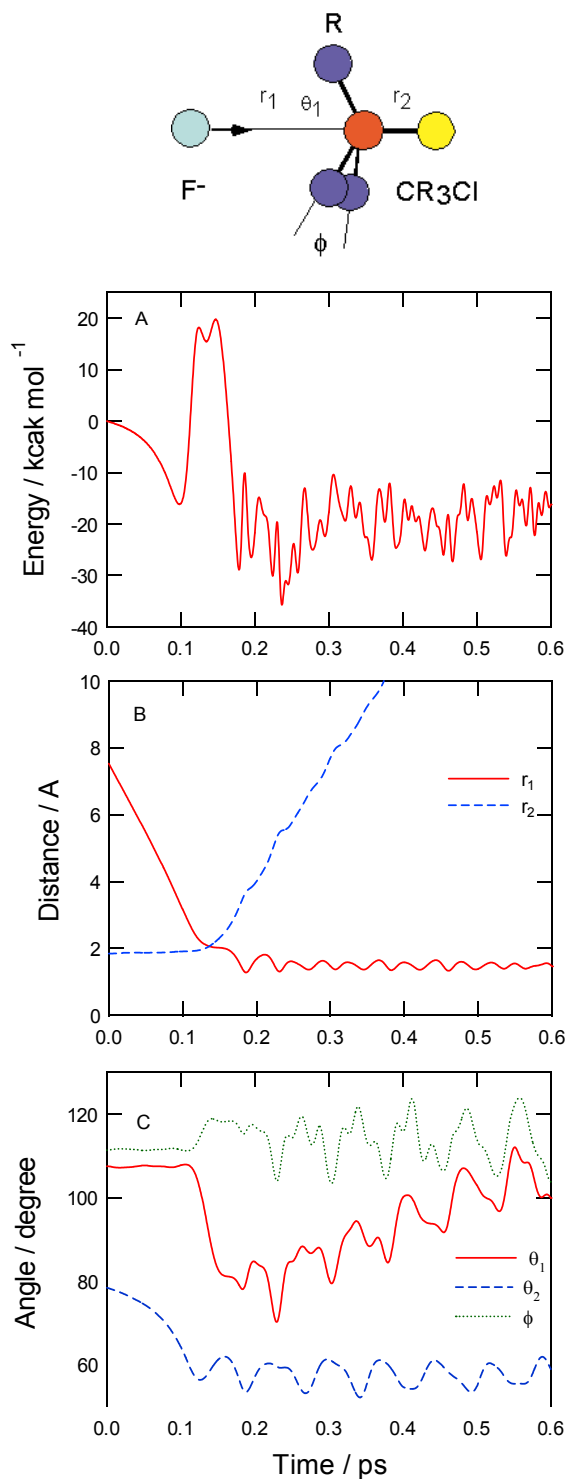


Figure 1 ダイレクト・アブイニシオ・トラジェクトリー法で計算した反応性トラジェクトリーの一例

■References■

- (1) H. Tachikawa, M. Igarashi, and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10977 (2002)
- (2) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 497 (2000).
- (3) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1260 (2001)