

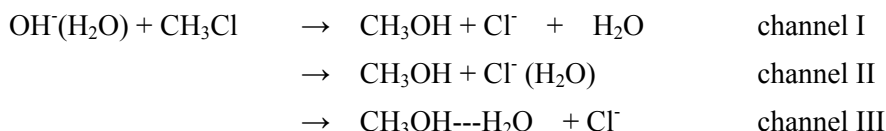
## 4P121 $S_N2$ 反応への溶媒効果 : Direct Ab-initio Trajectory Study

(北大院工) 田地川 浩人

序論 二分子的求核置換反応 ( $S_N2$ ) 反応は、わずか1つの水分子の存在でさえ、反応ダイナミクスとして大きな影響を受ける[1,2]。たとえば、 $OH^-$ による $CH_3Cl$ との $S_N2$ 反応：



は、1つの水分子の存在下で反応速度および反応チャンネルが大きく変わり、3つの反応チャンネル



が競合する。また、低衝突エネルギーでは、長寿命の錯合体 [ $CH_3Cl \cdots OH^-(H_2O)$ ] も非反応チャンネル生成物として存在する。この反応の特徴として、チャンネルIIの生成熱が最も大きいにも拘わらず、その分岐比はきわめて小さい、水分子が1つ存在することにより反応速度が3桁程度減少する等があげられる。

本研究では、direct ab-initio trajectory 法[3-6]により、上記反応のチャンネルを支配している因子の解明、および  $H_2O$  存在下における反応速度減少の原因、チャンネルIIにおいて、「分岐比がなぜ小さいか」についての原因の解明、および 未知の実験領域での分岐比の理論的予測を行った。

方法 まず、反応種  $OH^-(H_2O)$  および  $CH_3Cl$  の構造を HF/3-21+G\* レベルで最適化し、C-- $OH^-(H_2O)$  間距離を 8.0-12.0Å の範囲で、および OH-C-Cl 角を 70-180 度の範囲でランダムに発生させ、初期配置とした。次に、 $OH^-(H_2O)$  および  $CH_3Cl$  の内部温度を 10K になるように振動エネルギーを与え、 $CH_3Cl$  および  $OH^-(H_2O)$  の2体間の衝突エネルギーを 5.0、15.0 および 25.0 kcal/mol とし、その後のダイナミクスを追尾した。

### 結果と考察

Figure 1 に、チャンネル(III)のスナップショットの一例を示す。時間ゼロで重心間距離=8.0 Å からスタートした  $OH^-(H_2O)$  は、時間  $t=0.1475$ ps で、錯合体 (pre-complex) を生成する。このエネルギーは、時間ゼロに比べて、7.3 kcal/mol 安定化した。その後、時間  $t=0.191$ ps に、反応の遷移状態に至る。この遷移状態構造は、 $r_2=r(C-Cl)=2.002$ Å および  $r_1=r(OH-C)=2.030$  Å、 $\angle Cl-C-OH=159.3$  度であり、ベント構造をとる。時間  $t=0.229$ ps には、Late-complex の領域を通り、0.5ps には、生成系へ至った。Figure 2 に、このスナップショットに対応するエネルギーおよび構造パラメータの時間発展をしめす。pre-complex で、7.3kcal/mol 安定化し、遷移状態および late-complex を経て、生成系へ至るエネルギー関係がよく分かる。

ダイナミクス計算の結果、衝突エネルギーに対する各チャンネルの分岐比について、以下のことがわかった。低い衝突エネルギーでは、3体解離チャンネルIIIが支配的であり、熱

力学的にもっとも有利である  $\text{Cl}^-$  の水和チャンネル(II)はマイナーな経路であった。これは、衝突前の段階において、 $\text{OH}^-$  の位置に対する水分子の位置が、きわめて限定した配置の衝突でのみ、チャンネルIIが開くためである。すなわち、衝突前の  $\text{OH}^-$  への  $\text{H}_2\text{O}$  の配向が反応ダイナミクスを大きく支配していること意味する。反応チャンネルの分岐比、および、その衝突エネルギー依存性を解明した。

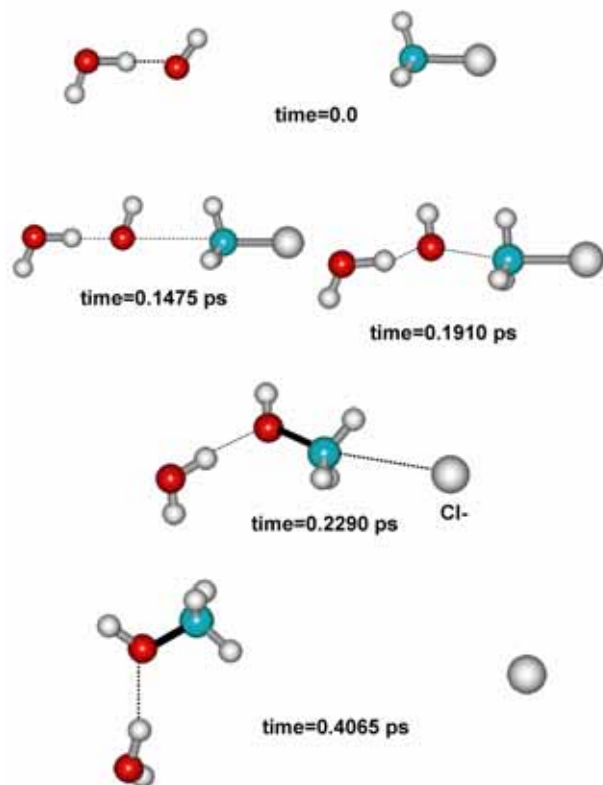


Figure 1 スナップショット

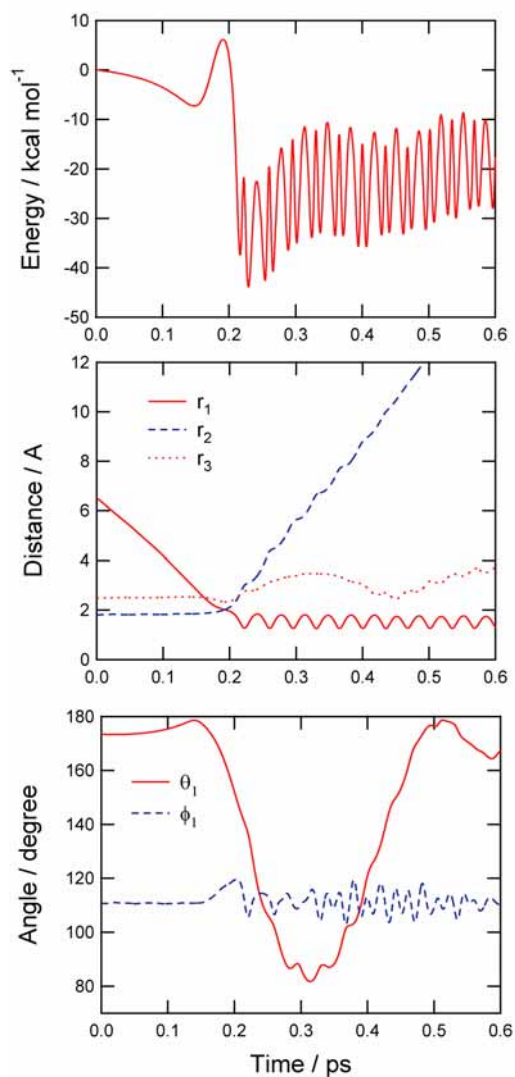


Figure 2 反応のエネルギーおよび構造パラメータの時間発展

#### Reference

- [1] Wang, H.; Hase, W.H., *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, 119, 3093.
- [2] (a) Tachikawa, H.; Igarashi, M., *Chem.Phys.Lett.*, **1999**, 303,81.  
(b) Igarashi, M., Tachikawa, H., *Int.J.Mass Spectrom.***1998**, 181, 151.
- [3] Tachikawa, H., *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2000**,2,839.
- [4] Tachikawa, H., *J.Phys.Chem. A*, **2001**, 105, 1260.
- [5] Tachikawa, H., *J.Phys.Chem.A*, **2002**, 106, 10977.
- [6] Tachikawa, H., *J.Phys.Chem.A*, **2000**, 104, 497.