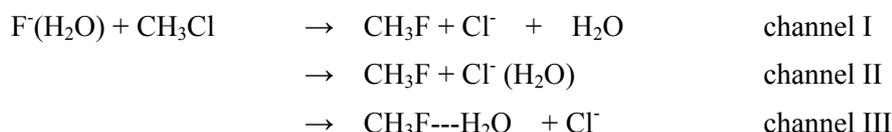


はじめに 求核置換反応 (S<sub>N</sub>2) 反応は、(1) 反応途中の大きな双極子モーメントを持つ中間体を経由すること、および (2) Walden 反転により反応系の双極子モーメントが反転することにより、溶媒の効果を強く受ける。そのため、わずか1つの水分子の存在でさえ、反応ダイナミクスが大きな影響を受ける[1,2]。たとえば、F<sup>-</sup>による CH<sub>3</sub>Cl とのハロゲン交換 S<sub>N</sub>2 反応：



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<sub>3</sub>Cl ⋯ F<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)] 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ものにも拘わらず、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。我々は、この反応をダイレクト・アブイニシオ MD 計算により研究し、これらの原因の解明を行った[3-6]。

本研究では、水和した水酸基 OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> による S<sub>N</sub>2 反応、



を、ダイレクト・アブイニシオ MD 法[7-10]により研究し、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<sub>2</sub>O 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。

計算方法 まず、反応種 OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および CH<sub>3</sub>Cl の構造を最適化し、C--OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)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<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> および CH<sub>3</sub>Cl の内部温度を 10K になるように振動エネルギーを与え、CH<sub>3</sub>Cl および OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> 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

X(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(X=OH, n=1)の場合のダイナミクス計算の結果、X=F の反応と同様に3つの反応チャンネルが見られた。Figure 1 に、三体解離チャンネル(チャンネルIとする)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=9.50 Å からスタートした OH(H<sub>2</sub>O)は、時間 t=0.1875ps で、錯合体領域(pre-complex)に至り、エネルギーは、時間ゼロに比べて 8.2

kcal/mol 安定化する。その後、時間  $t=0.220$  ps に、反応の遷移状態付近に到達する。この遷移状態構造は、 $r_2=r(\text{C-Cl})=2.00\text{\AA}$ 、 $r_1=r(\text{OH-C})=2.030\text{\AA}$ 、および  $\angle\text{Cl-C-OH}=160.0$  度であり、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  の傘型構造は、開いた構造をとる。時間  $t=0.270$  ps に、Late-complex の領域を通り、 $0.4\text{-}0.5\text{ps}$  には、生成系へ至った。

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 I 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。

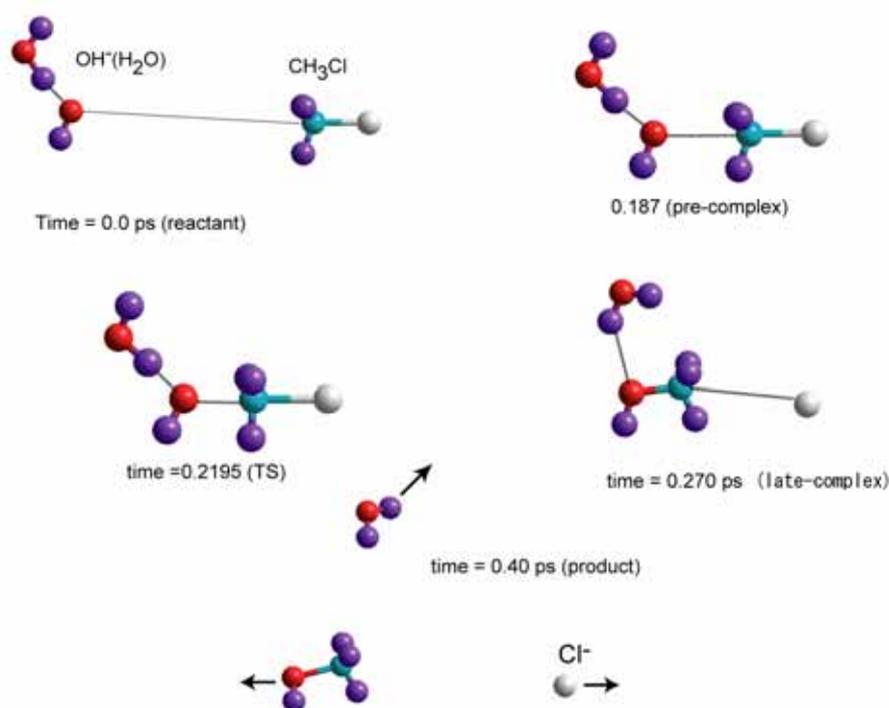


Figure 1 三体解離チャンネルのスナップショット

#### 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.
- [7] Tachikawa, H., Kawabata, H., *J.Phys.Chem. B*, **2003**, 107, 1113.
- [8] Tachikawa, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 370, 188.
- [9] Tachikawa, H., *J.Phys.Chem. A*, **2004**, 108, 7853.
- [10] Tachikawa, H., Shimizu, A, *J.Phys.Chem. B*, **2005**, 109, 13255.