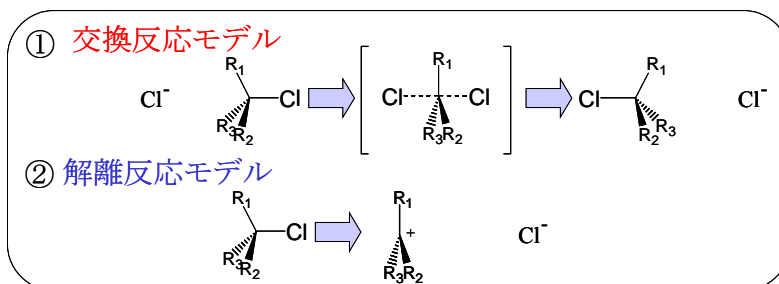


2B3a

水溶液中におけるハロゲン交換反応の
自由エネルギー変化(広島大院理¹・広島大QuLiS²・立教大学³)○大久真幸^{1,2}・相田美砂子^{1,2}・山高博³

<序> 一般に有機化学反応には溶液が大きく関与している。また、溶媒分子が多数存在すれば、エンタルピー項だけでなくエントロピー項も重要になってくるために、自由エネルギーを求める必要がある。本研究は溶媒効果が重要であるといわれている $\text{Cl}^- + \text{CR}_3\text{Cl} + 100\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{H}$ or CH_3), を計算モデルとし、反応の進行に伴う自由エネルギーの変化と溶媒分子の分布の変化を求める。反応のモデルとしては右のような交換反応モデルと解離反応モデルの2種を用いる。



<手法> 100個の水分子をすべてQMで取り扱うことは困難であるためにQM/MM法を用いた。溶質分子をHF/6-31G(d)で、溶媒水分子をTIP3Pで取り扱った。また、自由エネルギーはモンテカルロ法(統計熱力学的手法)と摂動法と併用することによって求めた。モンテカルロ法はNVT一定($T=298\text{K}$)で行い、自由エネルギー計算には溶媒の配座を20,000,000回発生させた。また、平均水素結合数は200,000,000回のモンテカルロステップによって求めた。

<結果> 交換反応の進行に伴う自由エネルギー変化を、溶質のみの場合、及び溶媒のある場合について計算した(表1)。 $\Delta G_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{gas}}$ の値がメチル置換基数の増大につれて減少している。このことから、メチル置換基数が増大するにつれて、遷移状態の溶媒和の寄与が大きくなっていることが分かる。これは溶質のみの場合の遷移状態のCl電荷と対応がある。遷移状態における平均水素結合数はメチル置換基数の増大につれて大きくなっている。このことから自由エネルギーの変化と溶媒分子の分布の変化に相関があることが分かる。

表1

メチル置換基数	0	1	2	3
遷移状態における(溶質のみ)C-Cl間距離(Å)	2.38	2.47	2.59	2.98
遷移状態における(溶質のみ)Clの電荷	-0.74	-0.78	-0.82	-0.91
$\Delta G_{\text{sol}} - \Delta G_{\text{gas}}$ (kcal/mol)	5.86	1.88	-2.30	-8.93
平均水素結合数	3.50	3.73	3.76	4.57