

## 2C1a

### 水溶液中におけるハロゲン交換反応の自由エネルギーマップ： F と Cl による違い

(広島大院理<sup>a)</sup>、広島大QuLiS<sup>b)</sup>、立教大理<sup>c)</sup>)

○大久真幸<sup>a,b)</sup>・相田美砂子<sup>a,b)</sup>・山高博<sup>c)</sup>

<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るために自由エネルギーを求める必要がある。本研究は $X^- + CRX + 100H_2O$  (R=Me or *t*-Bu, X=F or Cl) を計算対象として反応の進行に伴う自由エネルギー変化を求めた。また、ハロゲンの違いから自由エネルギーマップがどのように変化するか検討した。

<手法> 溶質分子をQM: HF/6-31G(d)で取り扱い、溶媒水分子100個をMM: TIP3Pで取り扱うQM/MM法を用いた。自由エネルギー変化は統計熱力学的手法であるMonte Carlo法と摂動法を併用して求めた。計算は2000万の溶媒のコンフィギュレーションを発生させて統計平均を取った。

<結果> Fig.1はF、Fig.2はClにおけるハロゲン交換反応の(自由)エネルギーマップである。図中の破線と丸はそれぞれ気相中におけるIRC経路、遷移状態を表している。縦軸、横軸はX---C,C---X間距離(Å)である。気相中におけるFの交換反応(Fig.1a)は、steepな遷移状態を通過して反応が進行する。さらに、求核分子が攻撃しつつ脱離基が脱離していくことから、 $S_N2$ 反応であることが分かる。また、気相中におけるClの交換反応(Fig.2a)についても同様に $S_N2$ 反応であることが分かる。

水溶液中において、Fの交換反応(Fig.1b)はsteepな遷移状態を通過して反応が進行することから $S_N2$ 反応であると考えられる。一方Clの交換反応(Fig.2b)はX---C,C---X間距離が段階的に変化し、自由エネルギー曲面はflatである。このFとClの違いはC---X結合の強さの違いと溶媒和の効果と考えられる。すなわち、Fの場合はC---F結合が強いためsteepな $S_N2$ になり、Clの場合はFと比べるとCとの結合が弱いため溶媒和の効果が顕著に現われflatになる。

