

【序論】近年、分子軌道(MO)計算や密度汎関数理論(DFT)計算により、様々な化学反応における真空中のエネルギー諸量を計算することが可能となっている。しかし、ほとんどの化学反応は水、アセトニトリル、アルコールなどといった溶媒中で行われている。従って、実際の実験に即した形で化学反応を解析するためには、溶媒効果を含んだ計算を行うことが求められる。本研究では、実験的によく知られている Diels-Alder 反応に及ぼす溶媒効果を、溶媒として水、メタノール、プロパンを用いた MO/MC 法(MO 計算を用いたモンテカルロシミュレーション)により算出し、極性溶媒により反応加速される実験結果との比較検討を行った。

【計算方法】 MO/MC 法に使用する反応物、遷移状態、生成物の反応解析は Gaussian03 を用いて B3LYP/6-311++G\*\*//MP2/6-31G\*レベルで計算を行った。MO/MO 法での溶媒和エネルギーの算出は MOPAC2000 プログラムを用いて PM3 レベルで行った。1回 25 万ステップの計算を行い、系の溶媒和エネルギーを得た。この計算を数回繰り返し、得られたデータを平均化することにより溶媒効果の評価を行った。

【結果と考察】 シクロペンタジエン(CP)とメチルビニルケトン(MVK)間の Diels-Alder 反応の endo-cis 環化を(1)式に、得られた真空中におけるエネルギー相関を図 1 に示した。この環化反応は 1 段階で進行し、真空中での活性化エネルギーは 18.3 kcal/mol と算出された。

MO/MC 法より得られた溶媒和エネルギーを反応速度定数の実験値と共に表 1 に示した。真空中では 18.3 kcal/mol であった活性化エネルギーが水中で 5.6 kcal/mol、メタノール中で 4.5 kcal/mol、プロパン中で 3.1 kcal/mol 低下する結果が得られた。この結果は、極性溶媒中における溶媒と TS の相互作用(-25.1 kcal/mol)が、相当する反応物の値(-19.5 kcal/mol)より大きいことに由来する。遷移状態と溶媒である水分子の相互作用の様子を図 2 に示した。CP の C に結合する水素と水の酸素が近くに配置されている。この炭素における電荷の推移は、反応物、遷移状態、生成物の順で、0.177、-0.192、-0.387 と計算された。この部分が極性溶媒により安定化されるため活性化エネルギーの低下が起これと考えられる。

MO/MC 法で求められた活性化エネルギー差は、実験的に得られた反応速度の差に比べて小さい。これは系のエネルギー算出に半経験的 MO 計算を使用しているため、計算精度があまり高くないことに起因していると考えられる。今後、計算コストをさらに削減させ、系のエネルギー算出に非経験的 MO 計算による MO/MC 法を用いた計算が必要である。

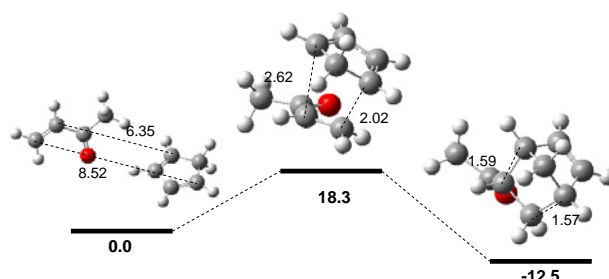
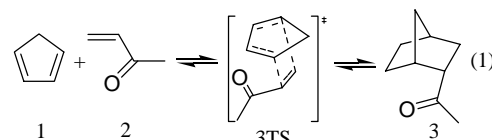


図1 Diels-Alder反応の真空中のエネルギー相関図

表1 MO/MC法で求められた溶媒和エネルギー(kcal mol<sup>-1</sup>)と反応速度定数の実験値(M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)

反応物	遷移状態	生成物	k × 10 <sup>5</sup> (20 °C)
H <sub>2</sub> O	-19.5(0.0) -25.1(-5.6)	-21.9(-2.4)	4400 ± 70
CH <sub>3</sub> OH	-15.4(0.0) -19.9(-4.5)	-18.4(-3.0)	75.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-15.9(0.0) -19.0(-3.1)	-21.0(-4.9)	5.94*

\*isooctane中の値

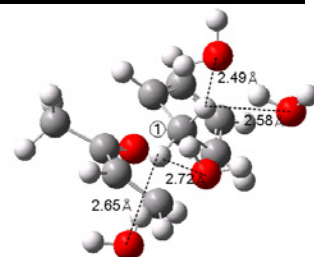


図2 TSにおける水との相互作用