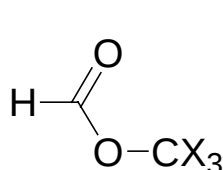


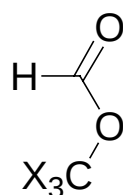
フッ素原子の置換効果

○内丸忠文、都築誠二、杉江正昭、関屋 章 （産総研）

【序】カルボン酸エステルの *Z*-体と *E*-体の配座異性体のエネルギー差、およびその相互変換の活性化エネルギーに関する情報は、カルボン酸エステルの動的挙動を理解する上で重要である。我々は、最も単純なエステル、ギ酸メチルとギ酸トリフルオロメチルを取り上げ、分子軌道計算によって、その配座エネルギーを解析した。



Z rotamer



E rotamer

X = H or F

【計算方法】*Z*-体と *E*-体、ならびに両者を結ぶ遷移状態の構造を QCISD/6-311G(d,p)レベルの計算によって最適化した。次いで、Dunning らによって開発された一連の基底関数系を用いて、MP2 ならびに CCSD(T)レベルで 1 点計算を行った。さらに、各計算レベルで求めたエネルギー値を basis set limit にまで外挿することによって、配座エネルギーを見積もった。

【結果と考察】QCISD/6-311G(d,p)計算によって最適化した分子構造は、ギ酸メチル *Z*-体について報告された構造パラメータを実験誤差の範囲内で再現した[1]。配座エネルギーの計算値は、計算に用いる基底関数を大きくするにしたがい、ある一定値に収束する傾向にあることが認められた。そこで、Feller[2]および Helgaker ら[3]の式を用いて、basis set limit における外挿値を算出した。表 1 に、*Z*-体と *E*-体、両者を結ぶ遷移状態のエネルギー差[potential energy: ΔE_e , enthalpy: ΔH (298 K)]の計算値を示す。ギ酸メチルとギ酸トリフルオロメチルいずれにおいても、*E*-体に比べ *Z*-体がエネルギー的に有利である。我々の計算値は、これまでに報告がある MP2 および MP3 レベルの計算値にほぼ一致するが、ギ酸メチルの *Z*-体と *E*-体のエネルギー差に関する、我々の計算値 $\Delta H = 5.21$ kcal/mol は、Blom らの実験値 $\Delta H = 4.78 \pm 0.19$ kcal/mol [4]に比べて、やや大きい。さらに、*Z*-体と *E*-体のエネルギー差、両者の相互変換の活性化エネルギーは、フッ素原子の置換に対して敏感であり、両者ともにフッ素原子の導入により小さくなることが示唆された。

Table 1. Energetics (in kcal/mol) of the rotational stationary points of formates

	methyl formate [CH ₃ CO(O)H]			trifluoromethyl formate [CF ₃ CO(O)H]		
	ΔE_e	ΔH (298 K)	ΔG (298 K)	ΔE_e	ΔH (298 K)	ΔG (298 K)
<i>E</i> - <i>Z</i>	5.46	5.21	4.59	1.34	1.27	0.85
TS - <i>Z</i>	13.55	12.50	12.91	7.50	6.66	6.96
TS - <i>E</i>	8.10	7.30	8.33	6.15	5.39	6.10

【参考文献】

[1] R. F. Curl, Jr., J. Chem. Phys. 30 (1959) 1529. [2] D. Feller, J. Chem. Phys. 96 (1992) 6104. [3] T. Helgaker et al., J. Chem. Phys. 106 (1997) 9639. [4] C. E. Blom et al., Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 267.