

## シクロブタン環のパッカリング挙動について

内丸忠文<sup>1,2</sup>、陳 亮<sup>2</sup>、水門潤治<sup>2</sup>、徳橋和明<sup>2</sup>、関屋 章<sup>2</sup><sup>1</sup>産業技術総合研究所 計算科学研究部門 (〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1)<sup>2</sup>産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 (〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1)

【緒言】最近、クロロフルオロカーボン (CFC) の新規代替候補化合物として、含ハロゲンシクロブタン化合物の検討が進められている。我々の研究グループでは、含ハロゲンシクロブタン化合物の環境影響評価に向けて、OH ラジカルに対する反応速度の測定を行った[1,2]。その結果、含ハロゲンシクロブタン  $\text{cyclo-CF}_2\text{CF}_2\text{CHXCHX-}$  (1: X = F, 2: X = Cl)において、*cis* 体の反応速度定数が対応する *trans* 体に比べて 2 ~ 3 程度大きいことが分かった。その後の計算化学的な解析によって、*cis* 体と *trans* 体の反応性の差は、反応基質分子の *cis/trans* 異性による安定性の差に密接に関係することが明らかになった[3]。本研究では、さらに詳細な計算化学的な解析を行い、含ハロゲンシクロブタン 1 と 2 の *cis/trans* 異性による安定性の差について考察を加えた。

【方法】含ハロゲンシクロブタン 1 と 2 の *cis* 体と *trans* 体について、その平衡構造や 4 員環のパッカリングに伴うエネルギー変化を MPWB1K/6-31+G(d,p) レベルの計算によって求めた。次いで NBO 解析によって、ハロゲンが置換したシクロブタン環における軌道相互作用を調べた。さらに、CBS-QB3、G2MP2、G3MP2 レベルの計算を行い、1 と 2 の *cis* 体と *trans* 体のエネルギー差の評価を行った。

【結果】1 と 2 の *cis* 体と *trans* 体の平衡構造を図 1 に示す。*cis* 体の環のパッカリングに伴うエネルギープロファイルでは、環が平面構造をとる  $C_s$  構造の両側に 2 つの  $C_1$  対称の平衡構造が見出される (図 2 (a))。 *cis* 体の平衡構造においては、2 つの水素原子のうち 1 つがアキシアル位を、他方がエクアトリアル位を占める。一方、*trans* 体は、 $C_2$  の対称性を持つ平衡構造が唯一見出され、平衡構造において 2 つの水素原子はいずれもアキシアル位を占める。*trans* 体の平衡構造を出発点として、環のパッカリングに伴う構造変化を調べたが、エネルギーは単調に増加し、2 つの水素原子がともにエクアトリアル位を占めるような平衡構造は見出されなかった (図 2 (a))。さらに、いずれの計算レベルにおいても、*trans* 体の平衡構造が *cis* 体の平衡構造に比べて、2 ~ 3 kcal/mol 程度エネルギー的に安定であることが示された (表 1)。1 と 2 に関する NBO (Natural Bond Orbital) 解析の結果は、C-C 結合、あるいは C-H 結合の結合性軌道と、C-X (X = F or Cl) の反結合性軌道間の超共役相互作用による安定化が (図 3) *cis* 体と *trans* 体の安定性の差やシクロブタン環のパッカリング挙動の差に深く係わることを示唆した。NBO 解析において、超共役相互作用を除外して、パッカリングに関するエネルギー変化を調べたところ、*cis* 体と *trans* 体いずれにおいても、4 員環がほぼ平面となる構造が最もエネルギー的に有利になることが示された (図 2 (b))。これは、4 員環が平面となった時に環の歪エネルギーが最も小さくなるためであると考えられる。当日の発表において、超共役相互作用や 4 員環のパッカリング挙動と、*cis* 体と *trans* 体のエネルギー差の関係についての詳細を議論する。

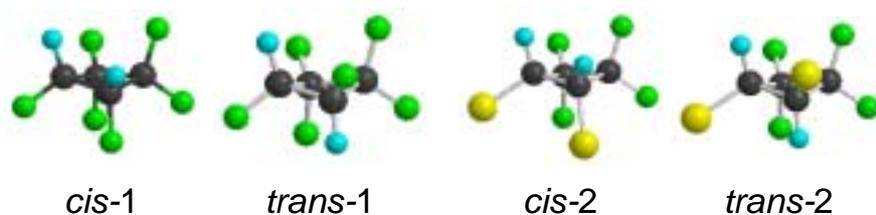


Figure 1. Structures of the *cis* and *trans* isomers of **1** and **2**. Black, blue, green, and yellow balls represent carbon, hydrogen, fluorine, and chlorine atoms, respectively.

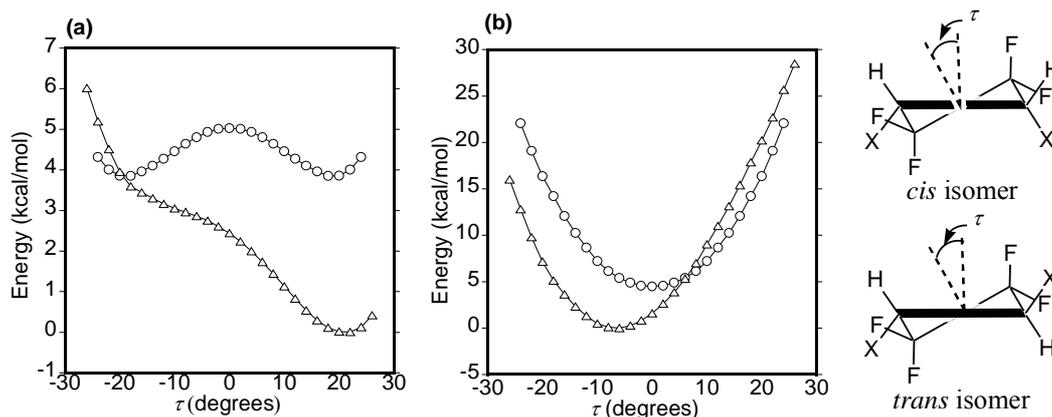


Figure 2. (a) Potential energy profiles of along the ring puckering coordinate. (b) After deleting the hyperconjugative interactions, NBO calculations were carried out. The obtained energies are plotted against the ring puckering coordinate. Circles and triangles represent the *cis* and *trans* isomers of **1**, respectively. For clarity the minimum energy of the *trans* isomer is set to zero for each plot. Intrinsically the same energy profiles were obtained for **2**.

**Table 1: Energy differences (in kcal/mol including ZPEs) between the *cis* and *trans* isomers of **1** and **2****

	computational level					
	B3LYP/6-311G(d,p)	MPWB1K/ DIDZ	MPWB1K/MG3S// MPWB1K/DIDZ	CBS-QB3	G2MP2	G3MP2
<b>1</b>	3.52	3.98	3.91	3.27	3.41	3.43
<b>2</b>	3.16	2.89	2.58	2.13	2.33	2.08

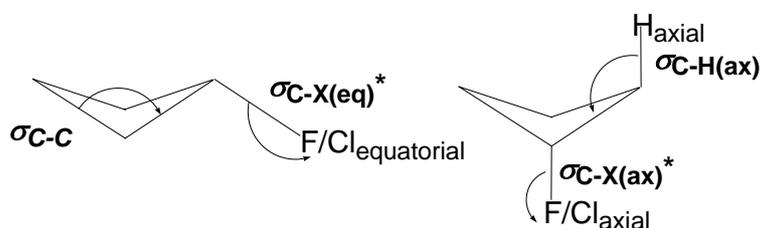


Figure 3. Schematic representations of the hyperconjugative interactions of  $\sigma_{C-C} \rightarrow \sigma_{C-X(eq)}^*$  and  $\sigma_{C-H(ax)} \rightarrow \sigma_{C-X(ax)}^*$  in **1** and **2**.

#### 【参考文献】

- [1] L. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 519. [2] L. Chen et al., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 439, 40. [3] 内丸 他 第 3 1 回フッ素化学討論会要旨集 p. 258 (2007, 弘前)