

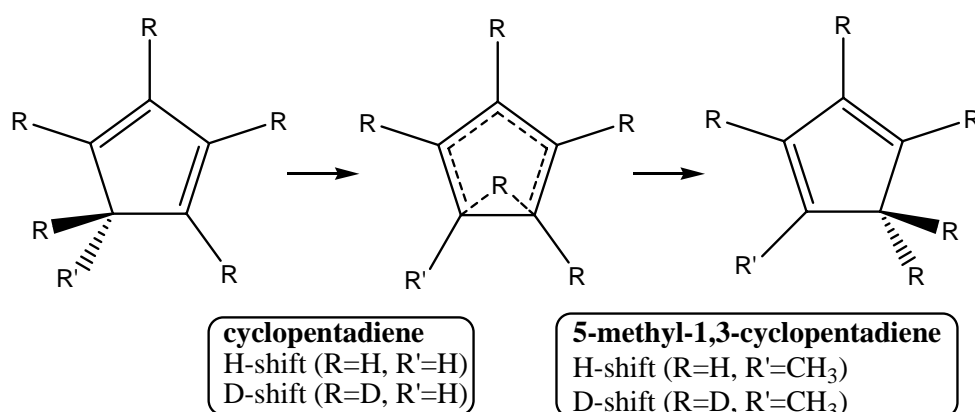
シクロペンタジエンの1,5-水素転移反応における

速度同位体効果に関する理論的研究

(茨城大・理¹, 岐阜大・工², 横浜市立大・国際総合科学³, 産総研⁴)○内記 達哉¹, 伊藤 康昭¹, 宇田川 太郎², 立川 仁典³, 石元 孝佳⁴, 長嶋 雲兵⁴, 森 聖治¹

【 背景 】

速度同位体効果は反応機構の解析に用いられる。最も軽い原子である水素転移反応の速度同位体効果を正確に記述することのできる計算方法の開発は、非常に重要な課題である。過去に当研究室では、原子核を点電荷としてではなく波動関数として量子的に取り扱うことのできる多成分分子軌道法 (MC_MO法) ¹ を用いて、1,3-ペンタジエンの1,5-水素転移反応の同位体速度定数比を計算し、その値がBorn-Oppenheimer (B-O) 近似 ² に基づく従来の分子軌道法を用いて計算した k_H/k_D 値を大きく改善することを報告した ³。



そこで我々は、同じシグマトロピー水素転移反応である、5-メチル-1,3-シクロペンタジエンの1,5-水素転移反応に注目した。5-メチル-1,3-シクロペンタジエンの1,5-水素転移反応に関する同位体速度定数比の実験値は、1969年にMcLeanらによって報告された⁴。従来の分子軌道法を用いて計算した k_H/k_D 値は実験値と大きく異なり、canonical variational transition state theory (CVT) ⁵ で求めた速度定数比でも改善されない。半古典的トンネル補正であるsmall curvature tunneling (SCT) 補正⁶を用いることで、速度定数比の計算値は飛躍的に実験値に近づく⁷。ただし、SCT補正では原子核の量子効果があらわに考慮されていない。そこでMC_MO法を用いて転移する水素の原子核を量子的に取り扱い、同位体速度定数比を計算した。

【 計算方法 】

構造最適化はすべてMC_MO法を実装したGaussian 03を用いて実行した。計算方法として、*ab initio*分子軌道法のHF法、MP2法、MC_HF法と密度汎関数法のMPW1K法⁸を用いた。基底関数は6-31+G(d,p)を用いた。MC_HF法においては原子核に対してGauss型1s関数を用いた。なお、速度定数の計算には、遷移状態理論とWignerトンネル補正⁹を用いた。

【 結果と考察 】

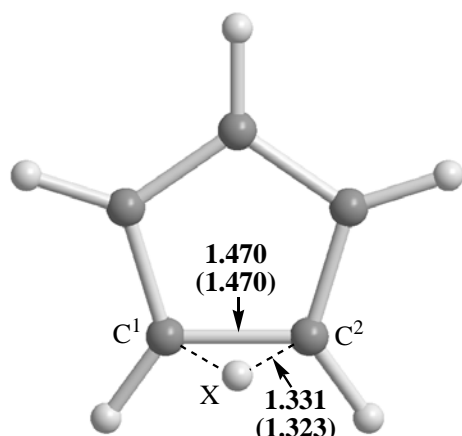


Figure 1. Optimized structure of TS. Bond

Lengths are in angstrom.

Figure 1 はMC_HF法で最適化したシクロペンタジエンの1,5-水素転移の遷移状態である。原子間距離はXが水素の場合と、重水素の場合の値を示す。括弧内の値が重水素の場合である。どちらの値もHF法で計算したC²-H間の距離 1.304 Å よりも大きい。それは、MC_MO法によりポテンシャルの非調和性をとりこんだためである。加えてMC_MO法では、炭素-水素間と炭素-重水素間の零点振動エネルギーの違いによる原子間距離の違いが、最適化構造に反映される。

Table 1. $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ values^a of 1,5-H shift at 280 K with 6-31+G(d,p) basis set; Wigner tunneling corrections in parentheses.

	cyclopentadiene	5-methyl-1,3-cyclopentadiene
HF	2.86 (3.81)	3.09 (4.11)
MP2	2.80 (3.62)	3.01 (3.89)
MPW1K	2.68	2.89
MPW1K (CVT) ^b	2.05	2.46
MPW1K (CVT/SCT) ^b	7.44	7.51
MC_HF	3.96	-
measured	-	7.67 ^c

^a $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \exp(-\Delta E_{\text{H}}^{\ddagger}/RT)/\exp(-\Delta E_{\text{D}}^{\ddagger}/RT)$; ^b Ref. 7; ^c Ref. 4

Table 1 に示したようにMP2 法を用いて計算した $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値は、HF法を用いて計算した $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値を改善しない。よって電子-電子相関の同位体速度定数比への寄与は小さいと考えられる。MC_HF法を用いて計算した $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値は、従来の分子軌道法を用いて計算した $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値を改善するが、実験値と比較するとまだ小さい。詳細は当日発表する。

¹ Tachikawa, M.; Mori, K.; Suzuki, K.; Iguchi, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 491

² Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.

³ Itou, Y.; Mori, S.; Udagawa, T.; Tachikawa, M.; Ishimoto, T.; Nagashima, U. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 261.

⁴ McLean, S.; Webster, C. J.; Rutherford, R. J. D. *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1555.

⁵ Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 159.

⁶ Liu, Y. P.; Lynch, G. C.; Truong, T. N.; Lu, D. H.; Truhlar, D. G.; Garrett, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408.

⁷ Shelton, G. R.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 164

⁸ Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811.

⁹ Wigner, E. Z. *Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *19*, 203.