

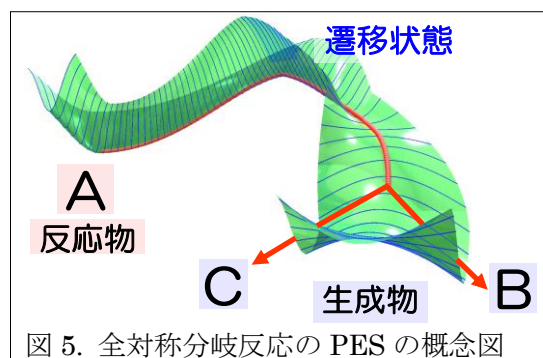
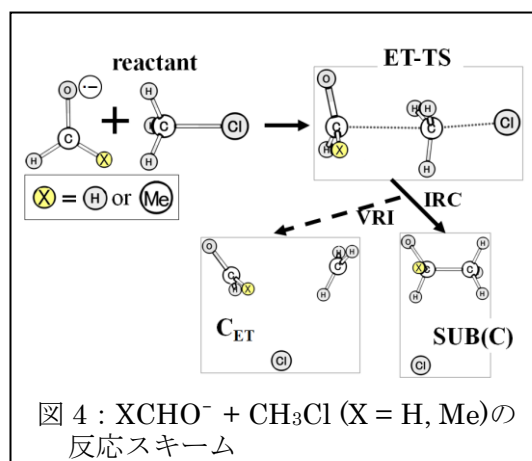
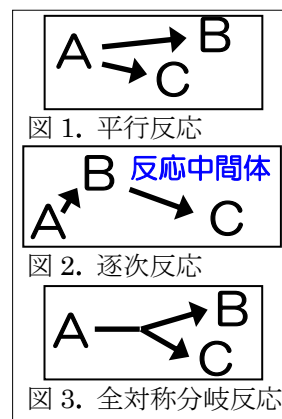
【緒言】

一組の反応物から複数の組の生成物が得られる化学反応のメカニズムは、素反応に基づき理解される。素反応とは、 $A \rightarrow B$ のように一組の反応物から一組の生成物が生じる過程であり、複数の組の生成物が生じるメカニズムは、平行反応 (図 1) と逐次反応 (図 2) の組み合わせで理解されてきた。しかしカテゴリーとしては、一組の反応物から二組の生成物が生じる分岐反応も考えられる (図 3)。

素反応に対して一意的に定義される固有反応座標 (IRC) は、化学反応の描像を得る上で重要な役割を果たしてきた [1]。IRC の接線ベクトルはポテンシャル勾配の方向に定義されるため、反応座標は分子系の点群の全対称表現に属し、IRC に沿って遷移状態から生成物に至る過程で分子系の対称性が落ちることはない。このため、固有反応経路 (IRP) に直交した非全対称基準座標方向のポテンシャルの曲率が途中で正から負に変わる振動変曲点 (VRI) を経由して、第二の遷移状態に至ることがしばしば起こる。この第二の遷移状態は、対称的に等価な二つの生成物をつなぐ。このタイプの分岐反応については、振電相互作用の観点からの解析 [2]、分岐反応経路の定式化、同位体効果など様々な観点から理論的解析が行われてきた。

一方で、IRP に沿って全対称基準座標に関して VRI が生じる反応については、図 4 に示す $\text{H}_2\text{CO}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ が報告されている。Shaik らは、荷重デカルト座標と非荷重内部座標に基づき、遷移状態 (ET-TS) から最急降下経路を走らせ、それぞれ置換体生成物 (SUB(C)) と電子移動クラスター (C_{ET}) に至ることを示した [3]。また、Yamatoka らは *ab initio* 分子動力学計算を行って生成物分岐比を議論している [4]。

全対称基準座標に関して VRI が生じる場合には、まったく異なる二種の生成物構造へと反応が進むことがあるため、分岐反応の観点からより興味深い題材となる。しかしながら、この場合、図 5 に示すように、反応経路が曲がった領域でポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の尾根を辿ることとなるため、一見すると起こりそうも無いよう



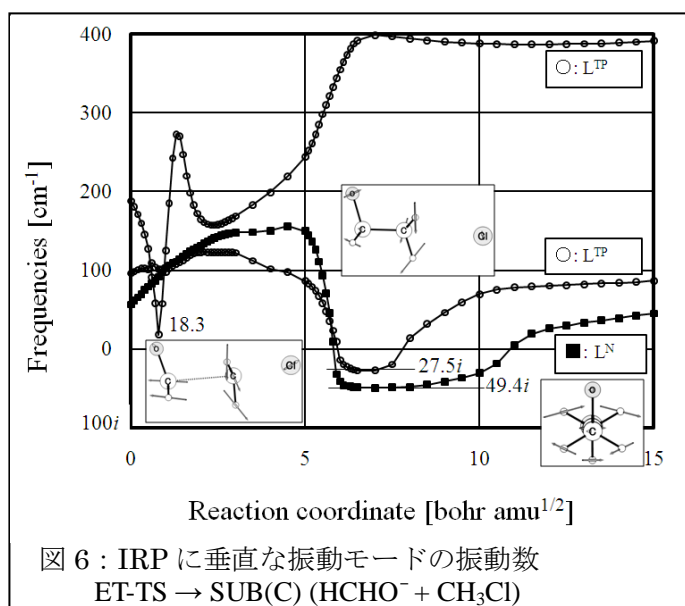
に思われる。また、IRC 上で全対称 VRI が起こったとしても、尾根の形状は再び谷に戻り生成物に到達するため、量子化学計算ではこのタイプの VRI は見過ごされがちであり、これまでほとんど報告がない。本研究では、全対称 VRI が関与する分岐反応の機構に注目し、*ab initio* 電子状態計算に基づきその機構を議論する。

【計算手法】

図 4 に示した電子移動反応 $XCHO^- + CH_3Cl$ ($X = H, CH_3$) をターゲットとして IRC を計算し、反応座標に直交する振動モードを解析することにより、分岐反応を議論する。Shaik らは Hartree-Fock (HF) レベルで IRC を議論したが、本研究では MP2 法を適用し、基底関数には diffuse 関数を加えて 6-31+G(d) を適用した。図に示す系は、電子移動反応のモデル系としても注目されているため、マリケンの電子密度解析、スピン密度解析を行い、これらの結果から IRP に沿った電荷分布の変化を追跡した。すべての計算には GAMESS を用いた。

【計算結果】

ET-TS からの IRC は、 $X=H, CH_3$ いずれの反応でも SUB(C) へと至った。図 6 には、IRP に直交する振動モードの振動数のうち最も低い 3 つをプロットしている。 $X = H$ の IRC について、HF レベルで報告されていた VRI[3] が MP2 レベルでは消失することが示された ($s = 0.8 \text{ bohr amu}^{1/2}$)。一方、 $X = CH_3$ の系では、この領域で全対称 VRI がみられた。ここで見られた虚数の振動数の振動モードは、図 6 に示すように、 $X=H$ でも振動数が下がることが確認でき、 $C_{ET}(HCHO+CH_3+Cl)$ に通じる振動モードであることが確認された。また、IRC の接線ベクトルの変化を解析したところ、VRI が生じる付近で IRC が大きく曲がっていることが示された[5]。



また、IRC の接線ベクトルの変化を解析したところ、VRI が生じる付近で IRC が大きく曲がっていることが示された[5]。

$X=H$ の IRP 上で、従来の研究では言及されていなかった非全対称 VRI ($s = 6.0 \text{ bohr amu}^{1/2}$) を詳しく解析した結果、この点において図 6 に示される 2 つの振動モードを合わせた方向に、 C_1 対称の SUB(C) につながる経路が存在し、反応経路が 3 方向に分岐する機構が起こっていることが明らかとなった。計算結果の詳細については当日報告する。

参考文献 :

- [1] K. Fukui, *J Phys Chem*, **74**, 4161(1970).
- [2] T. Taketsugu et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 9806 (1993).
- [3] S. Shaik et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9237 (1997).
- [4] H. Yamataka et al., *J. Phys. Org. Chem.*, **16**, 475 (2003).
- [5] Y. Harabuchi and T. Taketsugu, *Theo. Chem. Acc.*, in press (2011).