

4E05

## 軌道エネルギーにもとづく化学反応経路解析法

(山梨大燃研) ○常田 貴夫

Chemical reaction path analysis based on orbital energies

(Univ. Yamanashi) ○Takao Tsuneda

**【序】** 化学反応解析は、反応過程の反応障壁にもとづいて行なわれ、分子の電子状態をあらわに考慮した定量的な議論は通常なされない。特に気相反応の反応性は反応段階での反応障壁エネルギーで議論されるのが主であり、まれに状態密度や反応断面積が考慮される。Frontier 軌道論は気相反応の反応性を分子の電子状態間の相互作用として議論するまれな例である[1]。この方法では、分子軌道と対応する軌道エネルギーを使ったダイアグラムで反応性を議論する。しかし、分子軌道の位相のみによる定性的な議論が主であり、軌道エネルギーは参考程度の利用にとどまる。これは、軌道エネルギーを定量的に再現できる理論がなかったことに起因する。

現在、軌道エネルギーを定量的に再現できる理論が存在する。長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)[2]である。LCは、DFT交換汎関数が考慮していない長距離交換を、HF交換積分の長距離部分と組み合わせて補完する補正である。LCはその簡便さにもかかわらず、DFT計算の問題とされてきた van der Waals 結合や電子移動励起、超分極率など非線形光学応答物性が再現できない問題を包括的に解決する[3]。最近、この LC 汎関数を利用した Kohn-Sham(KS)法は、B3LYP など従来の汎関数を使うと大きく過小評価される価電子軌道エネルギーを 0.1eV 程度の平均絶対誤差で定量的に再現することがわかった[4]。一般的に、占有・非占有軌道エネルギーはイオン化ポテンシャルと電子親和力の逆符号にそれぞれ一致する[3]。この高精度な軌道エネルギーを利用すれば、軌道エネルギーにもとづく定量的な反応解析が可能になるはずである。

軌道エネルギーと化学反応との関係性について、最近興味深い結果が得られた。Diels-Alder 反応の固有反応座標(IRC)に沿って LC-KS 計算による HOMO-LUMO ギャップをプロットした結果、反応初期段階でほぼ一定で、遷移状態付近で急増することがわかった[5]。IRC 上の軌道エネルギーギャップの傾きは、構造変化と電子移動にともなう変化である。電子数が増減する軌道の軌道エネルギー変化はゼロである[3]ため、反応初期段階でのほぼゼロの軌道エネルギーギャップの傾きは、反応が構造変化の影響なしに電子移動で進行する高速反応であることを意味する。これを利用すれば、対象の化学反応経路が高速反応かどうかを解析することができる。

本研究では、IRC 上の反応に関与する軌道の軌道エネルギーギャップの傾きを利用し、軌道エネルギーにもとづく化学反応経路の反応性評価法を提案する[6]。

**【方法】** 反応性評価は次の手順で行なう。

- (1) LC-DFT 計算により、IRC を求めて価電子エネルギーをプロットする。
- (2) 軌道と軌道エネルギーの変化をもとに、価電子軌道で最も安定化・不安定化する占有・非占有

- 有軌道を「対象軌道」として選び出す。
- (3) 対象軌道の軌道エネルギーギャップを IRC 上にプロットして図1の規格化反応ダイアグラムを作成する。気相反応では反応物と生成物の錯合体を新たに反応物と生成物と定義する。錯合体を形成しない場合は、電子移動が起こる直前の状態を反応物と生成物とする。
- (4) 反応初期段階での軌道エネルギーギャップの傾きを計算して反応性指標とし、その絶対値が 0.25 以下なら電子移動のみにより反応が進行していると解釈する。

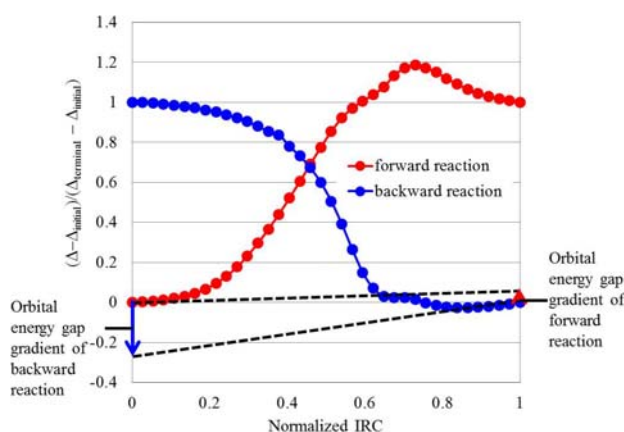


図1. 規格化された反応ダイアグラムの例。

以上の方法で求めた反応性指標を利用し、化学反応を解析した。

**【結果】**43 種類の基本的な化学反応について反応ダイアグラムを解析した結果、6 割以上について順反応の初期段階が電子移動のみで進行することが示された。一方逆反応では4割弱と少なく、軌道エネルギーギャップが小さくなる反応性が低い反応が多いことが分かった。さらに、反応障壁の高さが順反応と逆反応で逆転している反応がいくつか存在するため、これらの反応の反応性指標を比較した結果、1 反応を除いて逆反応が電子移動で進行していないことが示された。その唯一の例外である  $\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$  反応については、調査の結果、IRC とはまったく異なる反応経路を通ることが衝突実験で示されていることがわかった[7]。反応ダイアグラムから予想される反応性と矛盾する反応も存在する。これらの反応はおおむね  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応、対称反応、 $\text{CH}_3$  反応、そして開環反応の4種類に分類できる。まず  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応については、交差分子ビームによる衝突実験により、IRC とはまったく違う反応経路を通ることが実証されていることがわかった[8]。すなわち、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$  反応の時間分解解析の結果、この反応は迂回経路、つまり  $\text{CH}_3$  基が  $\text{I}^-$  のまわりを回転しながら  $\text{Cl}^-$  に移動する反応経路をとる。他の  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応も迂回経路をとるものが存在すると予想できる。対称反応は反応物と生成物が同じ反応のことを指し、主な反応は水素原子の交代か移動のどちらかである。対称反応はほとんど実験的に解析されていないが、水素原子交代による対称反応(たとえば、 $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ )は  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応によく似ており、類似した反応経路で進行する可能性がある。また、水素原子移動による対称反応(たとえば、pentadiene の二重結合交代)については、きわめて大きなトンネル効果が予想され、本研究のようにトンネル効果を考慮せずに反応を議論するのは難しい。 $\text{CH}_3$  反応については、 $\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$  反応以外の反応は順反応の反応障壁は逆反応より圧倒的に低い。詳細は当日の発表で紹介する。

**【参考文献】**[1] K. Fukui et al., J. Chem. Phys. **20**, 722, 1952. [2] H. Iikura et al., J. Chem. Phys. **115**, 3540, 2001. [3] 常田貴夫, 「密度汎関数法の基礎」(講談社, 2012). [4] T. Tsuneda et al., J. Chem. Phys. **133**, 174101, 2010. [5] R. K. Singh and T. Tsuneda, J. Comput. Chem. **34**, 379, 2013. [6] T. Tsuneda and R. K. Singh, submitted. [7] W. R. Simpson et al., J. Chem. Phys. **103**, 7313, 1995. [8] J. Mikosch et al., Science, **319**, 183, 2008.