

軌道エネルギーにもとづく反応解析理論

(山梨大燃研) ○常田 貴夫

Reaction analysis theory based on orbital energies

(Univ. Yamanashi) ○Takao Tsuneda

【序】 化学反応解析は最低エネルギー反応経路上の反応エネルギー相関図にもとづいて解析され、分子の電子状態が考慮されることはまれである。特に、軌道エネルギーは長い間、定量的に与える方法が存在せず、参考程度にしか利用されてこなかった。現在、軌道エネルギーを定量的に与える理論が存在する。長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)[1]である。LC-DFTは単純な方法であるが、時間依存DFTにおいて電子移動再現の問題など、さまざまなDFTの問題を解決してきた。最近、LC-DFTが占有・非占有軌道エネルギーを正しい値、つまりそれぞれイオン化ポテンシャルと電子親和力の逆符号に近い値を初めて同時に与えることが明らかになった[2]。この高精度な軌道エネルギーを使えば、軌道エネルギーにもとづく反応解析が可能になる。その第一歩として、Diels-Alder反応の最低エネルギー反応経路上にLC-DFTにより得られたHOMO-LUMOギャップをプロットした結果、驚くことに、初期反応過程においてギャップはほぼ一定に保たれ、遷移状態構造付近から急激にギャップが大きくなることが分かった[3]。考察の結果、これはDiels-Alder反応の初期過程が反応分子単体の構造変化なしに電子移動のみで進行することが原因であることがわかった。反応分子単体の最外殻軌道エネルギーは構造変化のない電子移動による分数占有によって変化しないからである。電子移動は構造変化より圧倒的に高速であるため、実際の化学反応ではこのような初期過程が優先的に進行すると考えられる。

【理論】 以上の結果を受け、軌道エネルギーにもとづく反応解析理論を開発している[4]。この理論はフロンティア軌道論を基礎づけるコンセプチュアルDFT(CDFT)[5]と密接に関係している。CDFTでは、古典統計力学のMaxwell関係により、占有数 n 一定のときの構造変化による化学ポテンシャル μ の変化が構造変化しないときの電子密度 ρ の占有数による変化に等しいことを導き、これを福井関数 f とした。

$$f = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_n = \left(\frac{\partial \rho}{\partial n} \right)_V \quad (1)$$

化学反応が圧力・温度一定でのGibbsエネルギー変化の最も大きい方向に進行すると考えると、福井関数が最も大きくなる方向に反応が進行すると考えられる。福井関数は求電子反応ではHOMO密度変化、求核反応ではLUMO密度変化と一致するので、これらを反応指標とするフロンティア軌道論の正当性が裏付けられる。Janakの定理[6]によると、圧力・温度一定での化学ポテンシャルは軌道エネルギー ε であるため、福井関数は占有数一定での構造変化に対する軌道エネルギー変化に対応する。

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial n} = \varepsilon \rightarrow f = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_n \quad (2)$$

しかし、実際の化学反応は電子移動が必ずともなって占有数が増えるため、この関数形は反応解析

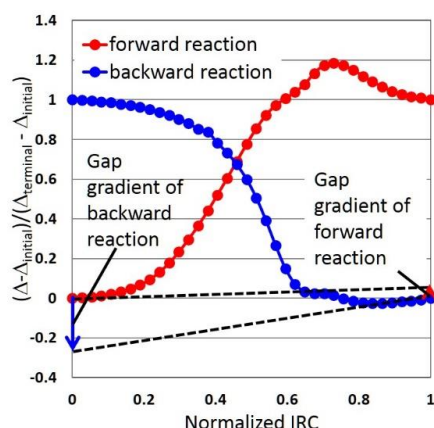


図1. 規格化反応ダイアグラム。

に利用できない。注意すべきは、化学反応が Gibbs エネルギー変化の最も大きい方向に進行するという仮定は、反応物と生成物との関係性でのみ成り立つことである。多くの化学反応の初期過程は電子移動で進行し、軌道エネルギーは変化しない。新しい反応解析理論では、電子移動がある場合の軌道エネルギー変化を反応指標とし、小さい場合を電子移動で進行する高速反応経路と考える。この反応指標を多くの基礎的な反応に適用した結果、60%以上の順反応（より高速な反応の向き）は電子移動による反応の進行を示す小さな指標値、60%の逆反応は構造変化による反応の進行を示す大きな指標値を与えた。さらに、大きな指標を与える順反応の多くは反応障壁の高さに

大きな差がある場合であり、それ以外は S_N2 反応や対称反応などわずかであった。

【応用計算】 大きな反応指標を与える S_N2 反応などについて規格化反応ダイアグラムを使って検証を

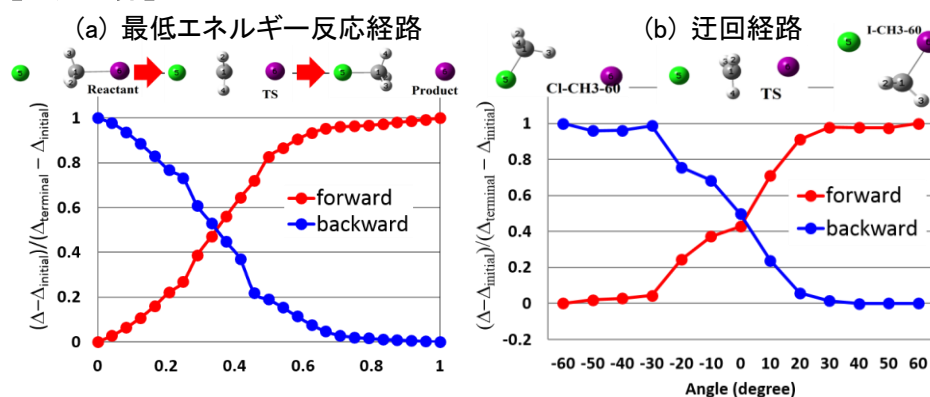


図2. S_N2 反応 $Cl^- + CH_3I \rightarrow CH_3Cl + I^-$ の規格化反応ダイアグラム。

行なった。その結果、これらの反応の多くについて、最低エネルギー経路より可能性の高い反応経路が実験で提案されていることが分かった。

図2に S_N2 反応の一例を示す。図は迂回

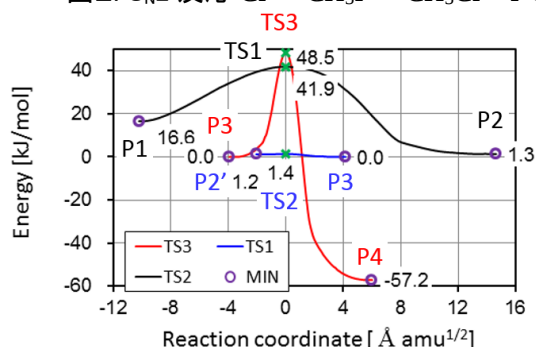
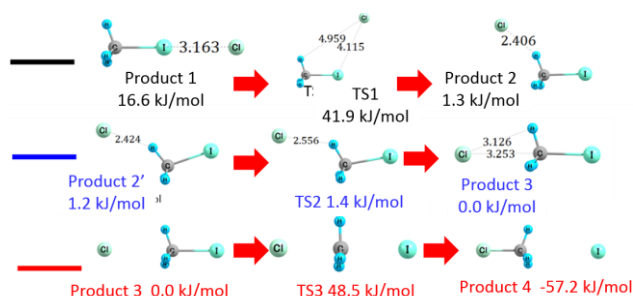


図3. LC-BOP+LRD 法/GRRM プログラムによる迂回経路の反応エネルギー相関図。



反応経路の初期過程が電子移動で進行することを示唆している。この反応の迂回経路の反応エネルギー相関図を図3に示す。図より、最も高い反応障壁の前に非常に低い障壁が生成物2'と3の間に存在することがわかる。これは電子移動によって生成物3への引き込みになるポテンシャルの傾斜が生じることを意味する。現在、従来の反応指標の検証も行っており、その結果は当日発表する予定である。

【参考文献】 [1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 - 3544, 2001. [2] T. Tsuneda et al., J. Chem. Phys. **133**, 174101, 2010. [3] R. K. Singh and T. Tsuneda, J. Comput. Chem. **34**, 379, 2013. [4] T. Tsuneda and R. K. Singh, J. Comput. Chem. **35**, 1093, 2014. [5] R. F. Nalewajski & R. G. Parr, J. Chem. Phys. **77**, 399 - 407, 1982. [6] J. F. Janak, Phys. Rev. B **103**, 7165 - 7168, 1978.