

GRRM 法を用いた $C_2H_2Cl_2^+$ 異性体の解離反応経路の探索

(東北大院理¹、東北大理²、量子化学探索研究所³)

○常盤 恭樹¹、西 結人²、岸本 直樹¹、大野 公一^{1,3}

Theoretical study of dissociation pathways for dichloroethylene cation isomers by the Global Reaction Route Mapping method

(Graduate School of Science, Tohoku University;¹ Faculty of Science, Tohoku University;²

Institute for Quantum Chemical Exploration³)

○Takaki Tokiwa¹, Yuito Nishi², Naoki Kishimoto¹, and Koichi Ohno^{1,3}

【序】一般的に、分子の立体構造はエネルギーや異性化障壁に反映されるため、構造異性体同士は少なからず異なる性質を示すことが知られている。例えば、気相中での 3 つの中性のジクロロエチレン異性体(*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 、*Z*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 、1,1- $C_2H_2Cl_2$)と NH_4^+ 、 H_3O^+ 、 CF_3^+ などの陽イオンとのイオン-分子反応において、異性体によって反応性が大きく異なることが報告されている[1]。しかしながら、異性体間のエネルギー障壁が小さい場合には自由に異性化を起こすことができるため、各異性体の性質に違いが生じなくなる。 $C_2H_2Cl_2^+$ は、放射光によって連続的に入射エネルギーを変化させながら、光電子-光イオンコインシデンス計測法でフラグメント陽イオンが検出されている[2]。約 12 eV の放射光によって $C_2H_2Cl_2^+$ の 3 つの異性体から $C_2H_2Cl^+$ が得られ、それ以上のエネルギーで生成する解離カチオンフラグメントの割合が 3 つの異性体でほぼ同じであることから共通の反応経路を経由して解離すると考えられている[2]。本研究では、化学反応経路自動探索法[3]を用いて、ジクロロエチレン陽イオンの基底電子状態での異性化および解離へ繋がる反応経路を計算し、放射光実験の結果と比較しながら解離反応経路について考察を行った。

【計算】化学反応経路自動探索プログラム(GRRM11)[4]を用いて(*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$)を出発物質として遷移状態(TS)や解離(DC)に繋がる反応経路の計算を行った。計算方法はハイブリッド汎関数 M06-2X による密度汎関数法を、基底関数は 6-31G を用いた。計算の効率化のため、平衡構造(EQ)を探索する際に C=C-Cl 骨格を保持する結合判定条件[5](共有結合の長さの 1.2 倍の値)を初期構造の C=C-Cl 骨格に適用し、この値を超えると結合が切断されたと判定してそれ以上は反応経路を探索しないように設定した。

【結果と考察】図 1 に、3 つの $C_2H_2Cl_2^+$ の異性化経路および、それぞれの異性体から解離に繋がる反応経路を示す。*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 、*Z*-1,2- $C_2H_2Cl_2$ 、1,1- $C_2H_2Cl_2$ の第一イオン化エネルギー(IE)はそれぞれ 9.61、9.63、9.81 eV であり[2]、*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$ からのエネルギー差は*Z*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$ は $\Delta E = 0.02$ eV で、1,1- $C_2H_2Cl_2^+$ は $\Delta E = 0.20$ eV である。今回計算で得られた*Z*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$ (EQ1)は $\Delta E = 0.00$ eV で、1,1- $C_2H_2Cl_2^+$ (EQ2)は $\Delta E = 0.16$ eV とどちらの値も既報の結果[2]と良く一致した。初期構造である(*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$) (EQ0)から、*Z*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$ (EQ1)へは C=C 結合が伸びて回転する遷移状態 TS 0/1 ($\Delta E = 3.90$ eV)を、1,1- $C_2H_2Cl_2^+$ (EQ2)へは遷移状態 TS 0/2 ($\Delta E = 2.98$ eV)を経由してどちらも 1 ステップで異性化する経路が得られた。さらに、(*E*-1,2- $C_2H_2Cl_2^+$) (EQ0)から 1,1- $C_2H_2Cl_2^+$ (EQ2)へは遷移状態 TS0/4 ($\Delta E = 2.58$ eV)と TS 2/4 ($\Delta E = 2.04$ eV)を経由して、異性化す

の方がエネルギーが低い。また、(Z)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ1)から 1,1-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ2)へ異性化する経路の2つを比較すると、1つ目の経路はエネルギー的に低く、既報の結果[2]で提案されている遷移状態(TS 1/3 ($\Delta E = 2.41$ eV))を含む3ステップ(2EQs)の経路である。2つ目の経路として、1つ目の経路に比べて約0.6 eVほど高いTS 2/1 ($\Delta E = 2.99$ eV)を経て異性化する経路が見つかった。

次に解離に関しては、既報の論文[2]では3つの異性体は共通の反応経路を経由してH₂C=CCl⁺とClに解離すると考えられているが、今回の計算で主な解離経路が4つ(DC0~DC3)得られた。1,1-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ2)から直接解離するDC0 ($\Delta E = 2.08$ eV)は、既に報告されている解離経路[2]と同様であった。一方で、(Z)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ1)からは、HC=CHCl⁺とClに直接解離する経路DC3 ($\Delta E = 2.68(3)$ eV)と、TS 1/3 ($\Delta E = 2.41$ eV)を経てEQ3からH₂C=CCl⁺とClに解離するDC1 ($\Delta E = 2.21$ eV)の2つの解離経路が計算された。放射光を用いた実験結果では解離フラグメントC₂H₂Cl⁺の出現エネルギー(AE)と(Z)-1,2-C₂H₂Cl₂のIEの差が $\Delta E_{\text{obs}} = 2.44$ eV (= 12.07 - 9.63)[2]であり、TS 1/3 ($\Delta E = 2.41$ eV)を経てH₂C=CCl⁺とClに解離するDC1の方がエネルギー的に近い結果となった。他方で、(E)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ0)からH₂C=CCl⁺とClに解離する経路に関しては、図1に示したように1,1-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ2)への遷移状態TS 0/2は $\Delta E = 2.98$ eVであり、(Z)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ1)への遷移状態TS 0/4は $\Delta E = 2.58$ eVであるので、後者の方がエネルギーが低い。観測された解離フラグメントC₂H₂Cl⁺のAEと(E)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺のIEの差が $\Delta E_{\text{obs}} = 2.46$ eV (= 12.07 - 9.61)[2]であることから、TS 0/4 ($\Delta E = 2.58$ eV)を通りEQ4を経由して、EQ3から解離する場合(DC1)とEQ2から解離する場合(DC0)が考えられる。なお、今回の計算では(E)-1,2-C₂H₂Cl₂⁺ (EQ0)からHC=CHCl⁺とClに直接解離する経路としてDC2 ($\Delta E = 2.67(8)$ eV)も得られた。

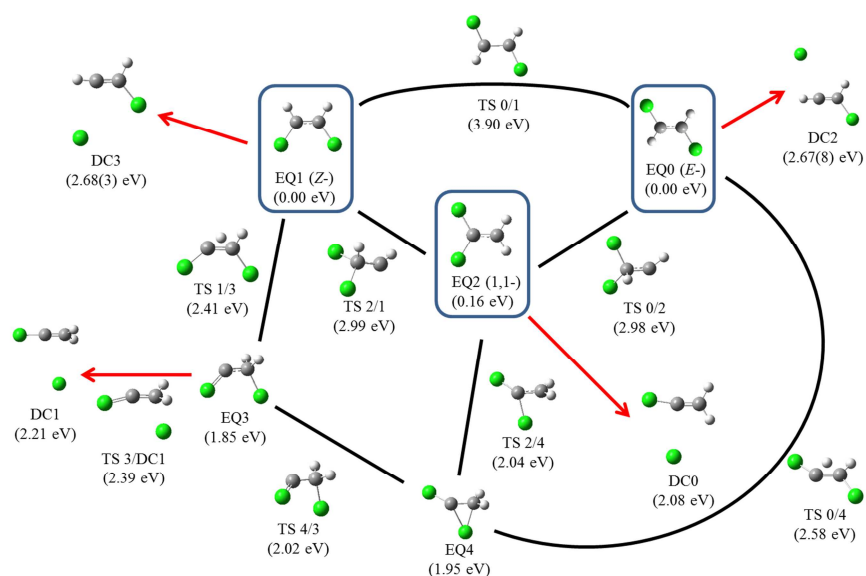


図1. GRRM法による3つのC₂H₂Cl₂⁺異性体間の異性化経路およびC₂H₂Cl⁺+Clへの解離反応経路(M062X/6-31G).

References

- [1] V. A. Mikhailov, M. A. Parkes, R. P. Tuckett, and C. A. Mayhew, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 5760 (2006).
- [2] A. Bodi, W. R. Stevens, and T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 726 (2011).
- [3] (a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004); (b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5724 (2005); (c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [4] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.
- [5] 大野公一、第17回理論化学討論会、2L01(2014).