

2A04

反応経路自動探索法による脂肪族塩素化合物アニオンの解離経路の検討

(東北大院理) ○岸本 直樹

An examination of dissociation pathways for aliphatic chlorocarbon anions by the automated chemical reaction exploration method

(Tohoku University, Graduate School of Science) Naoki KISHIMOTO

【序】分子のアニオンがフラグメントを生成する解離性電子付着過程は、生体内での低速電子による DNA の損傷との関連で注目されている。この過程において、入射電子の運動エネルギーを変数としながらフラグメントアニオンを質量選別してスペクトルを観測することができる。電子から付与された余剰エネルギーに応じて、分子アニオンが超えることができる遷移状態が変わると考えれば、観測したフラグメントのスペクトルから、解離に至る異性化反応経路に関する情報を得ることができる。本研究では、超球面探索法[1]に基づく化学反応経路自動探索 (GRRM) を用いて脂肪族塩素化合物アニオンの異性化-解離反応経路を計算し、解離性電子付着過程の実験結果[2-4]と比較することで精度の高い計算方法を確立することを目的としている。GRRM プログラムを用いて解離経路を探索する際に、コンパクトな基底関数の DFT 計算で結果を得た後に、大きめの基底関数で平衡構造 (EQ) と遷移構造 (TS) のエネルギーを再度計算する方針で、実験結果を再現できるか検討した。

【計算方法】まず、中性基底状態で分子構造を最適化し、次に GRRM (+Gaussian09) プログラムを用いて、開殻系向けの composite 法である ROCBS-QB3 法[5]の構造最適化に用いられているのと同じ UB3LYP/CBSB7(=6-311G(2d,d,p))でアニオンの基底電子状態 (2 重項状態) のポテンシャル面上で異性化-解離過程の経路を探索した。得られたアニオンの EQ と TS のエネルギーを再計算するのに、基底関数は aug-cc-pVTZ を、計算手法は高スピン状態の混入を避けるために制限開殻 (RO) 法を用いた。また、全ての停留点に関して、UB3LYP/CBSB7 の零点振動のエネルギーを使って補正した。

【結果と考察】表 1 に *trans*-ジクロロエチレンアニオンの EQ と TS の 6 点について、中性の平衡構造とのエネルギー差を示した。エネルギーは CBS-QB3 法、ROMP2、CCSD(T)および密度汎関数法 DFT で計算して比較した。DFT では、ハイブリッド型の汎関数である B3LYP と PBE0、半経験的汎関数の M06-2x、長距離補正を含む LC-BLYP、 ω B97X-D を用いた。図 1 には、解離に繋がる異性化経路を CBS-QB3 法によるエネルギーで示した。

アニオンの異性化反応のスタート地点については、中性の平衡構造 (C_{2h} 対称性) に近い EQ Start を ROCBS-QB3 法で計算したところ、中性状態よりも 0.06 eV 低いエネルギーが得られた。エネルギー計算を試した汎関数の中では B3LYP が際立って低い値 (-0.56 eV) となった。他の EQ や TS の結果からも、B3LYP はアニオンの分子内相互作用を過大評価していると考えられる。続いて、分子アニオンのポテンシャル面の自動探索の結果から global minimum の平衡構造 EQ 0 を決めた。EQ 0 は 2 分子 ($Cl_2^- + HCCH$) の錯体で、ROCBS-QB3 計算によって中性状態よりも 0.41 eV 低いことが分かった。ただし、EQ Start から EQ 0 の構造に異性化するのに +0.76 eV の遷移状態を経由する。また、EQ 0 から Cl_2^- と HCCH に解離するのに、中性状態よりも +0.95 eV 高いエネルギーが必要であるが、この値は解離性電子付着過程の実験結果[2]と一致している。

表1. *trans*-ジクロロエチレンの中性の平衡構造とアニオン (EQ, TS) のエネルギー差の計算結果 (eV)

| | EQ Start | TS S/0 | EQ 0 | TS S/3 | TS S/2 | TS S/1 |
|-----------------|----------|--------|-------|--------|--------|--------|
| B3LYP | -0.56 | -0.39 | -0.85 | -0.36 | -0.26 | +0.49 |
| PBE0 | -0.07 | +0.40 | -0.25 | +0.37 | +0.09 | +0.92 |
| M06-2x | -0.07 | +0.42 | -0.45 | +0.47 | +0.03 | +0.82 |
| LC-BLYP | +0.20 | +0.69 | -0.31 | +1.05 | +0.06 | +1.01 |
| ω B97X-D | -0.07 | +0.47 | -0.42 | +0.55 | -0.01 | +0.85 |
| MP2 | +0.02 | +0.74 | -0.34 | +0.66 | +0.24 | +0.74 |
| CCSD(T) | -0.05 | +0.62 | -0.41 | +0.75 | +0.02 | +0.81 |
| CBS-QB3* | -0.06 | +0.76 | -0.41 | +0.84 | +0.03 | +0.84 |

* EQに対してはROCBS-QB3を、TSに対してはCBS-QB3を適用した。

図1に示したように、異性化によって C_2H_2Cl フラグメントが生成するには、TS 3/D の+0.87 eV を超える必要があり、実験結果[2,4]とよく対応している。一方、 Cl^- は最も強度が大きいフラグメントであるが、EQ 2 を経由して+0.41 eV で生成する経路と、TS S/0 (+0.76 eV) や TS S/1 (+0.84 eV) など 0.5 eV 以上の遷移状態を経由する経路がある。これらは中性フラグメント C_2H_2Cl の構造が異なっている。解離性電子付着過程の実験結果[2]では2つのピーク (0.45 eV と 0.95 eV) が得られており、今回の理論計算でよく説明することができる。また、表1のエネルギー値を比較すると、CCSD(T)が最もCBS-QB3の結果に近く、適切な汎関数を選択することは難しいことが分かった。

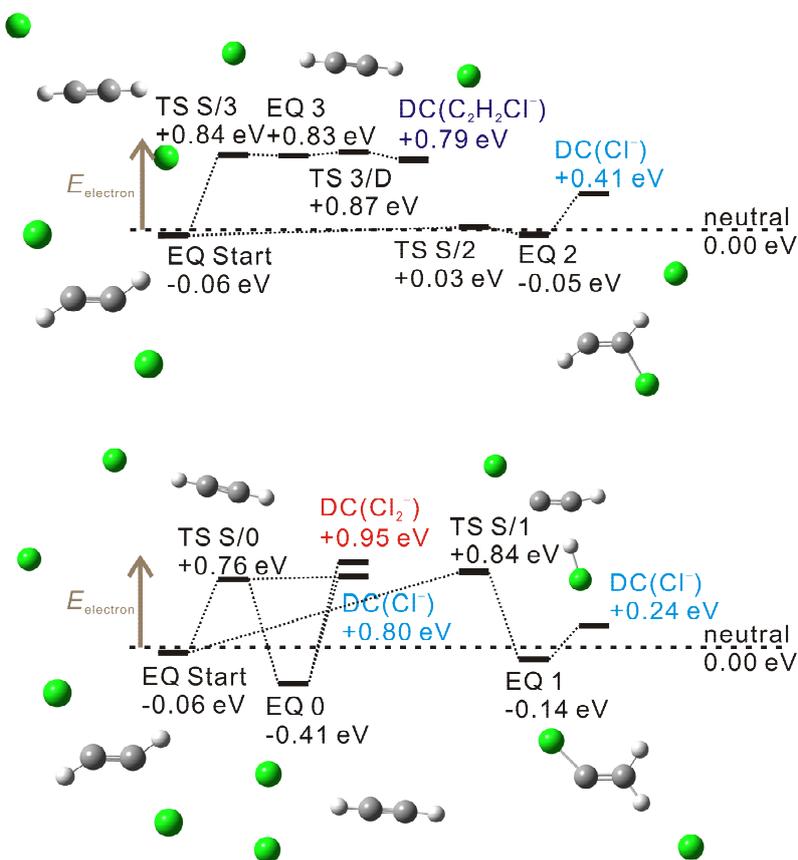


図1. *trans*-ジクロロエチレンアニオンの解離反応経路

References

- [1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** (2004) 277.
- [2] J.P. Johnson, L.G. Christophorou, J.G. Carter, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 2196.
- [3] P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu, K.D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **82** (1981) 270.
- [4] R. Kaufel, E. Illenberger, H. Baumgärtel, *Chem. Phys. Lett.* **106** (1984) 342.
- [5] G.P.F. Wood, L. Radom, G.A. Petersson, E.C. Barnes, M.J. Frisch, J.A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 094106.