

分子軌道にもとづく包括的な反応解析ダイアグラム

¹山梨大燃研, ²ジャイプラカシュ大, インドカラグプール工科大学³
 ○常田貴夫¹, シン ラマン・クマール², チャタライ プラティム・クマール³

Diagrams for comprehensive molecular-orbital-based chemical reaction analyses

○Takao Tsuneda¹, Hanako Sendai², Jiro Hyogo³

¹Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, Japan

²Jagdam College, Jai Prakash University, Chapra, Bihar-841301, India

³Indian Institute of Technology Kharagpur, 721302, India

【Abstract】 Based on first-ever quantitative orbital energies of long-range corrected density functional theory (LC-DFT), we developed an orbital-based reaction analysis theory called “reactive orbital energy theory (ROET)” and its diagram called “reactive orbital energy diagram (ROED)”, which enable us to perform orbital-based reaction analyses for all kinds of chemical reactions. The ROED is constructed on the basis of the ROET, in which conceptual density functional theory is expanded in terms of orbital energies. This ROET can specify the reactive orbital pairs contributing to the reaction and can determine if the reaction process is initially driven by charge transfer (CT) or by structural change (dynamics). We applied LC-DFT combining with a van der Waals functional to the ROET calculations and found that more than 70% of the typical reactions are CT-driven. The ROEDs also show that even the well-accepted frontier orbital diagram of a Diels-Alder reaction is doubtful.

【序】 化学反応と分子軌道との関係性に新たな光が当たりつつある. 反応の分子軌道にもとづく解析法としてフロンティア軌道論をはじめとする反応軌道論があるが, 触媒反応など一般的反応はフロンティア軌道 (HOMO・LUMO とその前後) では進行せず, フロンティア軌道ダイアグラム (Fig. 1) で議論できる例は非常に少ない.

しかし最近, 実験で分子軌道トモグラフィによる分子軌道イメージングが可能になり, 理論で我々が開発してきた長距離補正 (LC) 密度汎関数法 (DFT) [1,2]が史上初めて占有・非占有軌道エネルギーを同時に定量的に再現できることが分かった[3]. これら実験・理論での進展は, 分子軌道が仮想的存在ではなく, 有機電子論で経験的に立証されているように反応で重要な役割を果たすことを示唆する.

反応と軌道との関係性は, 固体バンド計算での触媒反応の解釈などにも利用され, 材料設計に貢献している. しかし, 従来の関係は経験的仮説にすぎず, バンド計算の DFT には

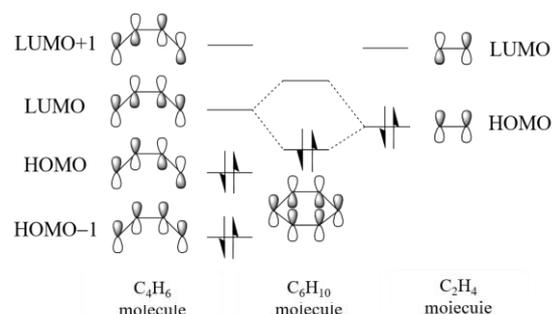


Fig. 1. Frontier orbital diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.

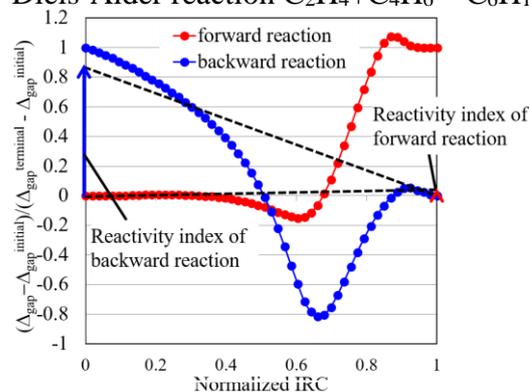


Fig. 2. Normalized reaction diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.

反応計算に必要な定量性がそもそも期待できない。軌道（バンド）エネルギーを定量的に再現できる LC-DFT により触媒反応などの反応と軌道との関係性を明らかにすることは、実用面での意義も大きい。

【理論】我々は、定量的な軌道エネルギーをもとにして分子軌道論を理論的に拡張し、あらゆる化学反応の軌道論的解釈を可能にする新しい反応解析理論である反応軌道エネルギー論[4,5]、およびその解析ダイアグラムである反応性軌道エネルギーダイアグラム[6]を開発してきた。この理論は、フロンティア軌道論を物理的に基礎づける反応軌道論である conceptual DFT を軌道エネルギーについて拡張した理論である。反応軌道エネルギー論にもとづく反応性指標の計算は以下の手順で行なう[4]。

1. LC-DFT 価電子軌道エネルギーを固有反応座標（IRC）上にプロットする。
2. 反応過程で最も上下する軌道エネルギーを与える軌道を反応性軌道対とする。
3. 規格化反応性軌道対のエネルギーギャップを規格化 IRC 上にプロットし、規格化反応ダイアグラム（Fig. 2）を構築する。
4. 初期反応過程における軌道エネルギー差勾配を反応性指標として計算する。反応性指標が 0.25 以下なら電子移動駆動、以上なら構造変化 (dynamics) 駆動とした。

【結果・考察】LC-DFT に van der Waals 汎関数を組み合わせた弱い結合を極めて高精度再現できる計算法（LC+vdW 法）により、基礎的な化学反応の順・逆反応について規格化反応ダイアグラムを構築し、反応性指標を計算した[6]。その結果、順・逆反応とも 71% の反応過程が電子移動駆動であることが分かった。また、大きい反応性指標を与える構造変化駆動の反応過程を見ると、反応は主に恒等反応（反応物と生成物が同じ反応）と環化反応に属することも分かった。ただし、環化反応は、LC+vdW 法を利用しても反応エンタルピーを高精度再現できない特殊な系であり、反応性指標にはさらなる検証が必要である。

また、この理論をもとに反応軌道エネルギーダイアグラムを構築した [6]。

Diels-Alder 反応 $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$ について構築したダイアグラムを Fig. 3 に示す。図より、順反応（赤）の初期過程において、電子はブタジエン C_4H_6 からエチレン C_2H_4 の方向に移動していることが分かる。これは Fig. 1 のフロンティア軌道ダイアグラムと逆方向であり、Fig. 1 の反応過程は本来の反応の逆反応に相当する（ただし、非占有軌道は LUMO ではない）。また、Fig. 3 より、エチレンの HOMO エネルギーはブタジエンの HOMO エネルギーより下であることも分かる。これも Fig. 1 と逆である。さらに Fig. 3 より、非占有軌道は反応には主体的に関与せず、占有軌道を非局在化させる役割を担っていることも示唆されている。以上より、反応軌道エネルギーダイアグラムは、この Diels-Alder 反応のフロンティア軌道ダイアグラムの間違いを正すことのできる信頼性の高い反応ダイアグラムを与えることが分かった。

【参考文献】

- [1] T. Tsuneda, K. Hirao, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **4**, 375 (2014).
- [2] 常田貴夫, 「密度汎関数法の基礎」 (講談社, 2012) .
- [3] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **133**, 174101 (2010).
- [4] T. Tsuneda, R. K. Singh, *J. Comput. Chem.* **35**, 1093 (2014).
- [5] T. Tsuneda, S. Maeda, Y. Harabuchi, R. K. Singh, *Computation* **4**, 23 (2016).
- [6] T. Tsuneda, R. K. Singh, P. K. Chattaraj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 14211 (2018).

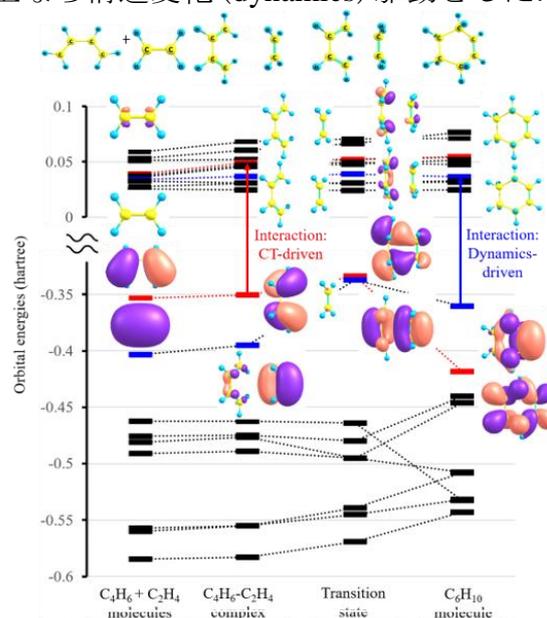


Fig. 3. Reactive orbital energy diagram of Diels-Alder reaction $C_2H_4 + C_4H_6 \rightarrow C_6H_{10}$.