

非経験的分子軌道法による反応中間体と反応座標の解析

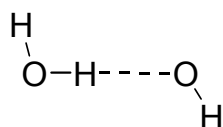
(産総研)○内丸忠文、都築誠二、杉江正昭、関屋 章

【序】OH ラジカルは、大気環境下や燃焼系の反応過程において、最も重要な反応化学種である。これまでに、実験と理論の双方から様々なアプローチによって、OH ラジカルの反応に関する解析がなされてきた。最近、Dubey らは、OH ラジカルによる水素原子交換反応の中で最も単純な系、OH ラジカルと水分子の間の水素原子交換反応[式(1)]について、実験的な解析を行った[1]。 ^{18}O で同位体ラベルされた式(2)の反応について、300 K における速度の実測値は、 $(2.2 \pm 1.0) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、300 K~420 K の温度領域における Arrhenius parameter は、頻度因子 $A = (2.3 \pm 1.0) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、活性化エネルギー $E_{\text{act}} = 4.2 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$ と報告されている。彼らの実験条件とほぼ同様の温度領域において、OH ラジカルによる水素原子交換反応の多くが $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、もしくはそれよりも大きな頻度因子を示す[2]。これに対して、Dubey らが式(2)の水素原子交換反応に関して報告した頻度因子は、ほぼ1桁小さく、OH ラジカルと水分子の間の水素原子交換反応の反応経路について興味を持たれる。そこで、我々は、非経験的分子軌道法を用い、この反応の反応座標の詳細な解析を行った。

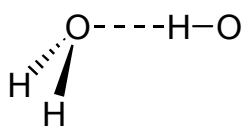
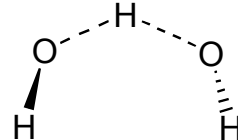


【計算方法】反応座標上の定常点の構造は、6-311++G(d,p)あるいは 6-311++G(3d,2p)基底関数系(以後 B1、B2 と表記)を用いて、MP2 もしくは QCISD レベルの計算によって最適化した。さらに、各定常点のエネルギーを、CBS-APNO 計算、及び Dunning の基底関数系 aug-cc-pVXZ ($X = \text{D, T, Q, 5}$)を用いた MP2 あるいは CCSD(T)計算によって評価した。

【結果と考察】ポテンシャルエネルギー面上の定常点として、OH ラジカルと水分子の水素結合会合体 $[\text{HOH}\cdots\text{OH}]$ と $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}]$ 、及び水素原子交換反応の遷移状態 $[\text{HOHOH}]$ が見出された。 $[\text{HOH}\cdots\text{OH}]$ と $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}]$ は、ともに C_s の対称性を持ち、前者においては水分子が、後者においては OH ラジカルが、プロトンドナーとなって水素結合が形成される。その電子基底状態は、それぞれ $^2\text{A}'$ 、 $^2\text{A}'$ であった。遷移状態 $[\text{HOHOH}]$ については、QCISD レベルの計算では C_2 対称の構造がサドルポイントとして見出された。一方、MP2 レベルの計算では、 C_2 対称の構造は、B1、B2 いずれの基底関数系を用いた場合にも、ごく浅い($< 0.4 \text{ kcal/mol}$)ウエルの底に位置するエネルギーミニマムであり、サドルポイントは C_2 対称からごく僅かにずれたところに見出された。サドルポイントを起点として、MP2/B1 あるいは QCISD/B1 レベルで IRC 解析を行ったところ、 $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}]$ に至る IRC が見出された。したがって、水素結合会合体 $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}]$ は、水素原子交換反応の反応経路上、反応遷移状態 $[\text{HOHOH}]$ の反応原系側と生成系側双方の反応座標上、に位置する反応中間体と見なされる。



[HOH-OH]

[H₂O-HO]

[HOHOH]

CBS-APNO 計算及び MP2 の basis set limit におけるポテンシャルエネルギーの値を基に、BSSE 補正を考慮して、 $[\text{HOH}\cdots\text{OH}]$ と $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HO}]$ の 298 K における水素結合会合エンタピーを算出したところ、それぞれ $-2.1 \sim -2.3 \text{ kcal/mol}$ 、 $-4.1 \sim -4.3 \text{ kcal/mol}$ であった。一方、反応遷移状態 $[\text{HOHOH}]$ と反応原系/生成系 $\text{HO} + \text{H}_2\text{O}$ のポテンシャルエネルギー差は、CCSD(T)と CBS-APNO レベルの計算で、それぞれ 9.6 kcal/mol 、 7.8 kcal/mol と見積られた。

反応途上における水素結合会合体[H₂O-HO]の形成は、水素原子交換反応のポテンシャルエネルギー障壁の厚さに関係するはずである。そこで、QCISD/B1 レベルで求めた、反応座標 $-0.3 \text{ bohr amu}^{1/2} < s < +0.3 \text{ bohr amu}^{1/2}$ 領域の、IRC 上の各構造について、そのエネルギーを CBS-APNO 計算で評価し、Eckart 関数(式3)でフィッティングした。

$$V(s) = \frac{B \exp(s/\Delta)}{[1 + \exp(s/\Delta)]^2} \quad (3)$$

こうして求めたポテンシャルエネルギー曲線に遷移状態理論を適用して、式(1)の水素原子交換反応の速度定数を算出した。CBS-APNO 計算によるエネルギー評価に基づくポテンシャルエネルギー曲線は、300 K における反応速度 $1.06 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を与えた。この反応速度計算値は、¹⁸O で同位体ラベルされた式(2)の水素原子交換反応に対する Dubey らの実験値、 $(2.2 \pm 1.0) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に比べて、1桁以上小さい。そこで、Eckart 関数を使ってトンネル効果の補正項を見積ったところ、透過係数 15.77と算出された。これを考慮に入れると、300 K における速度定数の計算値は、 $1.67 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と算出される。また、300 K~420 K の温度領域における Arrhenius parameter の計算値は、 $A = 1.68 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $E_{\text{act}} = 4.15 \text{ kcal/mol}$ であった。トンネル効果に基づく補正を考慮に入れた計算値は、式(2)の水素原子交換反応に対する Dubey らの実験値とよく符合する。一般に、反応のポテンシャルエネルギー障壁の高さに関する CBS-APNO 計算によるエネルギー評価には、 $\pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ 程度の誤差が含まれると見込まれる。また、水素原子交換反応の速度に対する ¹⁸O による同位体効果は、ごく僅か(約 3%程度)であると見積られた。これらを考慮に入れると、上に示した実験値と計算値の整合性は妥当なものであり、満足すべきものである(下図参照)。

我々の解析結果は、OH ラジカルと水分子の間の水素原子交換反応の、反応速度とその温度依存性に、反応途上に生成する水素結合会合体[H₂O-HO]の存在が、深く関わっていることを示唆する。反応座標上に水素結合会合体[H₂O-HO]が存在することにより、水素原子交換反応のポテンシャルエネルギー障壁が薄くなり、300 K~420 K の温度領域においても、トンネル効果の寄与がかなり大きなものとなっている。その結果、この温度領域の Arrhenius plot の傾きは緩やかとなり、活性化エネルギーと頻度因子の値は、ともに比較的小さなものになると考えられる。

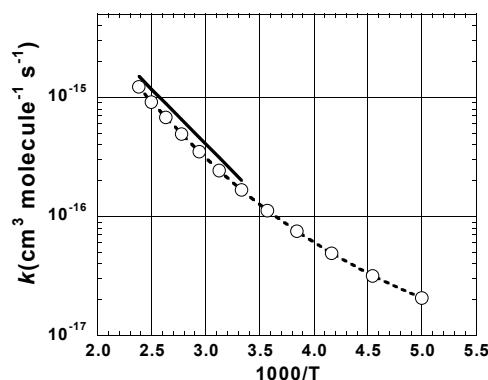


Figure: Arrhenius plots for the hydrogen atom exchange reaction between OH radical and water molecule. Circles represent the rate constants for reaction (1), including tunneling factor, calculated from the Eckart function fitted to the CBS-APNO potential energies at the IRC points. Solid line corresponds to the Arrhenius equation derived from the experimental measurements by Dubey et al. for ¹⁸O isotope labeled reaction (2).

【参考文献】

- [1] M. K. Dubey et al., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1494.
- [2] R. Atkinson, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 69.