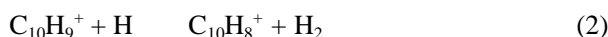


### 3P 092 ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応の理論的解析

(静岡大理<sup>1</sup>・静岡大工<sup>2</sup>) 平間 陸<sup>1</sup>, 石田俊正<sup>2</sup>, 相原惇一<sup>1</sup>

【序】水素原子移動反応では、密度汎関数法 B3LYP も摂動法 MP2 も非現実的な活性化エネルギーを与えることが知られている。一般に B3LYP では遷移状態の相関エネルギーを過大評価し、MP2 では過小評価するので、B3LYP と MP2 で求めた活性化エネルギーを平均すると、より適切な活性化エネルギーが得られる可能性がある [1,2]。本研究ではこの視点から、ナフタレン陽イオンを触媒とし次の 2 つの素反応からなる水素分子生成反応を想定して、2 個の水素原子から 1 個の水素分子を生成する反応経路の再検討を行った [1,2]。



【計算方法】 Gaussian98 と Gaussian03 を使って、関連する化学種について B3LYP/6-31G\*\* と MP2/6-31G\*\* により構造最適化を行い、それらの構造をもとにして MP2/6-31G\*\* および B3LYP/6-31G\*\* でエネルギー計算を行った。MP2 によるエネルギー計算では、spin-projected MP2 (PMP2)を用いた。Turecek は、水素原子移動反応の B3LYP と PMP2 の活性化エネルギーの誤差を相殺する方法として、B3LYP の最適化構造を使って得られた B3LYP と PMP2 の活性化エネルギーを平均する方法 B3LYP-PMP2 を提案した[1]。本研究で新たに提案する方法 PMP2-B3LYP では、各化学種について PMP2/6-31G\*\* と B3LYP/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*\* で求めた全エネルギーを平均し、ZPE (零点エネルギー) の補正を行った。

【結果と考察】ナフタレン陽イオンには 3 個の非等価な炭素原子 (1, 2, 4a 位) があり、それらすべての炭素原子での反応の可能性を検討した [2]。反応 (1) の水素原子付加反応では、どの炭素原子に付加する場合も遷移状態は現れず、単純な発熱反応でナフタレニウムイオンが生成した。続く反応 (2) の水素原子引き抜き反応では、水素原子が 1-または 2-ナフタレニウムイオンに接近すると、B3LYP/6-31G\*\* と PMP2/6-31G\*\* のレベルで、van der Waals 錯体と遷移状態を経て水素分子が生成した。水素分子生成後、ナフタレニウムイオンは元のナフタレン陽イオンに戻った (図 1, 2)。反応(2)の活性化エネルギーは B3LYP/6-31G\*\* と PMP2/6-31G\*\* で大きく異なることがわかった。また、4a-ナフタレニウムイオンを介する場合、B3LYP/6-31G\*\*では遷移状態が現れなかったが、PMP2/6-31G\*\* では遷移状態が現れた。さらに、反応 (2) の遷移状態の構造はすべて B3LYP/6-31G\*\* と PMP2/6-31G\*\* でかなり異なることがわかった (図 3)。そこ

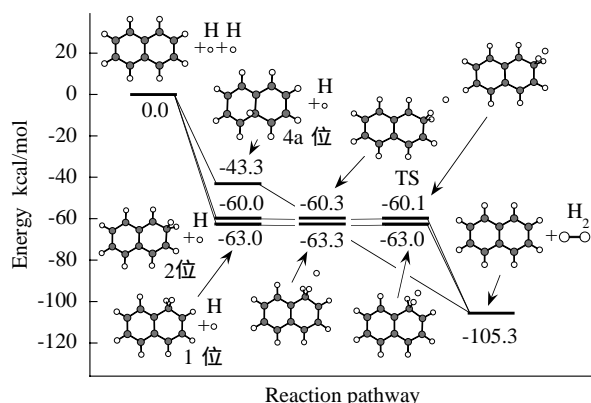


図1 ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応 (B3LYP/6-31G\*\*, ZPE補正済)

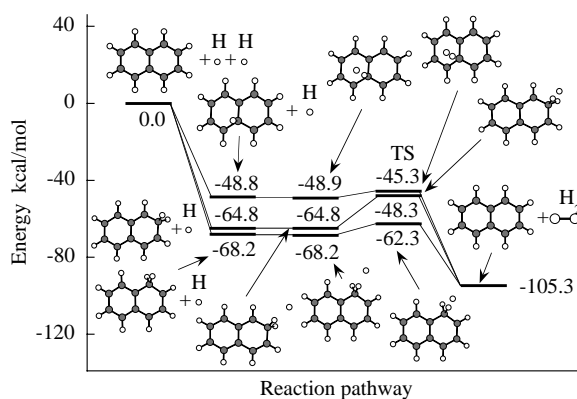


図2 ナフタレン陽イオンを介する水素分子生成反応 (PMP2/6-31G\*\*, ZPE補正済)

で、B3LYP での構造を基準とする Turecek の方法 B3LYP-PMP2 に加えて、MP2 での最適化構造を基準とする方法 PMP2-B3LYP を用いて活性化エネルギーを見積もった [2]。

表 1 に反応 (2) の B3LYP-PMP2 と PMP2-B3LYP で求めた活性化エネルギーを要約し、図 4、5 に PMP2-B3LYP により得られた反応経路を示した。以下では PMP2-B3LYP による結果について述べる。

1-ナフタレニウムイオンを介する反応では、PMP2/6-31G\*\* での活性化エネルギーが 5.97 kcal/mol であったが、PMP2-B3LYP では 2.53 kcal/mol に低下した。この活性化エネルギーの値は、Turecek の方法 B3LYP-PMP2 による 2.35 kcal/mol と同程度であった (表 1)。

2-ナフタレニウムイオンを介する反応についても PMP2-B3LYP で活性化エネルギーの大きな低下が見られた。4a-ナフタレニウムイオンを介する反応の場合、PMP2/6-31G\*\* で 3.64 kcal/mol 程度だった活性化エネルギーが、PMP2-B3LYP では 0.68 kcal/mol に低下した。

**【結語】** 宇宙空間は極低温、高真空の反応のために、大きな活性化エネルギーを必要とする化学反応は起こらない。本研究で取り上げたナフタレン陽イオンを触媒とする水素分子生成反応は活性化エネルギーが僅かであるので、宇宙空間で可能な反応の 1 つであると予想される。本研究の PMP2 の最適化構造を基準とする方法 PMP2-B3LYP は、PMP2 と B3LYP で遷移状態の構造が異なる水素原子移動反応の場合に、適切な活性化エネルギーを与える方法の 1 つであろう。

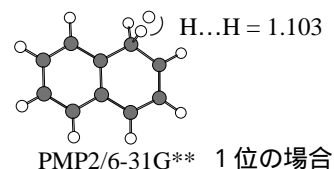
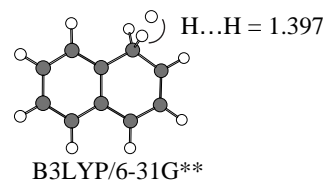


図3 遷移状態の分子構造

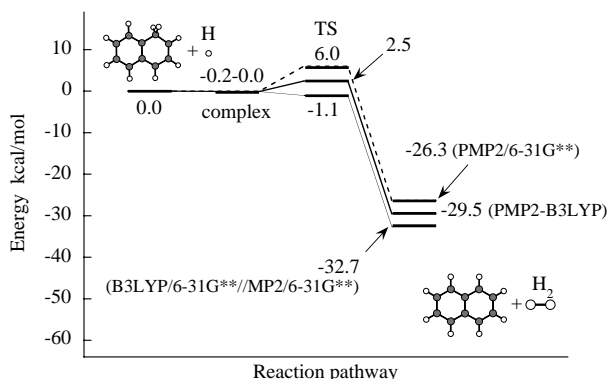


図4 ナフタレン陽イオンの1位を介する水素原子引き抜き反応

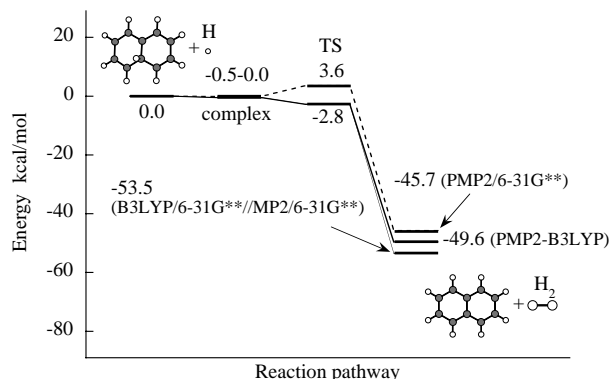


図5 ナフタレン陽イオンの4a位を介する水素原子引き抜き反応

表 1 水素原子によるナフタレニウムイオンの水素原子引き抜き反応(2)に関わる活性化エネルギー  
A. B3LYP/6-31G\*\* の最適化構造を基準とする活性化エネルギー (kcal mol<sup>-1</sup>)

	B3LYP/6-31G**	PMP2/6-31G**//B3LYP/6-31G**	B3LYP-PMP2
1-ナフタレニウムイオン + H	0.28	4.65	2.35
2-ナフタレニウムイオン + H	0.2	5.69	2.82
4a-ナフタレニウムイオン+H	0	not available	not available

B. MP2/6-31G\*\* の最適化構造を基準とする活性化エネルギー (kcal mol<sup>-1</sup>)

	PMP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**//MP2/6-31G**	PMP2-B3LYP
1-ナフタレニウムイオン + H	5.97	-0.92	2.53
2-ナフタレニウムイオン + H	16.48	8.6	12.54
4a-ナフタレニウムイオン+H	3.64	-2.28	0.68

[1] F. Turecek, *J. Mass Spectrom.*, **33** (1998) 779. [2] M. Hirama, T. Tokosumi, T. Ishida, and J. Aihara, *Chem. Phys.*, in press.