

**超球面探索法による反応経路の探索：
カルボニル化合物の反応経路に及ぼす金属原子の効果
(東北大院理) ○大野公一・前田 理
e-mail: ohnok@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp**

【序】 一定の原子組成の化学種について、どのような異性体が存在し、どのように相互変換するか、また、どのように解離して他の化学種を生じる（逆にどのように合成される）か、を解明することは化学の基本問題である。この問題は、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の安定平衡点(EQ)・遷移構造(TS)及び相互反応経路(RC)・解離経路(DC)を全て探索できれば解決するはずであるが、現実にはアルゴリズム上の困難のため5原子以上の系について未解決であった。

最近我々は、PES上の非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion: ADD)に着目する超球面探索(Scaled hypersphere Search: SHS)法を創案し[1]、量子化学計算に基づいて一定化学組成に対する反応経路図全貌(Global Reaction Route Map: GRRM)を自動的に構築する実用的手法[2]を開発した。今回は、SHS法を H_2CO_2 及び HCO_2Li に適用して5原子系のGRRMを求めるとともに、それらを比較して反応経路に及ぼす金属原子の効果について報告する。

【方法】 図1にSHS法の概要を示す。図1aのように、EQ近傍のポテンシャルは、その周囲の他のEQやDCの存在の影響を受けて、TSやDCに接近するにつれ非調和下方歪み(ADD)を示し、これが反応経路への入口となる。このことに着目し、調和ポテンシャルの等エネルギー面を基準にしてADDを検出する。まず、構造最適化法によりEQを定め、この点で基準振動を計算し基準座標 Q_i と固有値 λ_i を求める。スケールした基準座標 $q_i = \lambda_i^{-1/2} Q_i$ を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面は超球面となる。図1bのように、実際のPESに対しサイズの異なる超球面上での極小点を求めて反応経路を追跡する。図1cのように、あるEQから出発してその周りのDC・TSを見つけ、TSから最急降下法等の手法で反応経路を下ってDCまたはEQに至る。この操作を各EQについて行い、新たなEQが見つからなくなるまで反復することにより、同一の化学式で表される系のGRRMを得る。

反応経路の探索は、一重項基底状態について、B3LYP/6-31G及びHF/6-31G*レベルで行い、B3LYP/6-311++G**レベルで各構造とそのエネルギーを精密化した。ゼロ点エネルギー(ZPE)補正のため、精密化した構造で再度基準振動計算を行った。

【結果・考察】 図2に H_2CO_2 のGRRMを示す。EQ_nは安定平衡点(異性体)を、TS_{n/m}とTS_{n/D}は遷移構造をそれぞれ表わす。各反応経路は低エネルギー側を向く矢印で示し、各構造のエネルギーはZPE補正前の値をそのまま示した。解離原子を生じる経路や同一構造に戻る経路は省略した。trans型のHCOOHが最安定構造(EQ₀)であり、cis型HCOOH及びジヒドロキシカルベン類C(OH)₂が左側の低エネルギー領域を形成している。右側

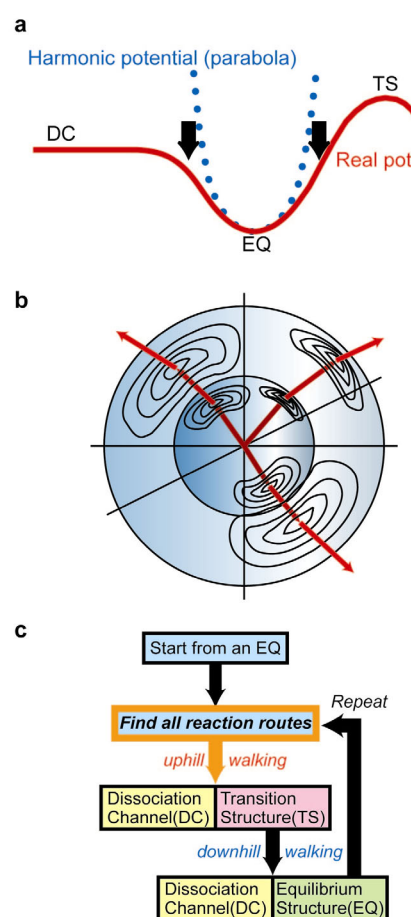


図1 SHS法の概要

の影をつけた部分は、ジオキシラン EQ5 等の過酸化物からなる高エネルギー領域である。重要な化学反応として知られる水性ガス転換反応 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}$ は、エネルギー障壁の高さから、専ら低エネルギーの HCOOH 領域で選択的に起き、とくに TS1/D を経る経路が最も有利であることがわかる。大気科学や環境汚染問題で重要な過酸化物としては、EQ5 のジオキシランと EQ7 のみが長寿命種であり、EQ6 は $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ へ容易に解離し、他の過酸化物は、TS0/10 や TS1/8 を経て HCOOH へと速やかに転換されることがわかった。

図 2 に HCO_2Li の GRRM を示す。この場合も、低エネルギーの酸領域と高エネルギーの過酸化物領域に大別されるが、金属原子の導入による顕著な変化として以下の特徴が認められた。

- (1) Li 原子は、EQ7 を除き、2 価またはそれ以上の多価構造を示しており、OH または CH 結合として存在する H_2CO_2 の H 原子とは異なった位置を占めている。
- (2) HCOOLi の構造としては、最安定構造の EQ0 だけであり、trans 型と cis 型の 2 つの異性体がある HCOOH とは異なっている。
- (3) ジオキシランに相当する構造は、 HCO_2Li には存在しない。
- (4) 水性ガス転換反応に相当する $\text{LiOH} + \text{CO} = \text{LiH} + \text{CO}_2$ の経路は、EQ3-TS0/3-EQ0-TS0/6-EQ6 に見られ、 CO_2 の固定反応が EQ6 を経て EQ0 へと殆ど無障壁となっていることが注目される。また、Li 化合物では過酸化物領域に CO や CO_2 への解離過程は存在しない。
- (5) HCO_2Li の過酸化物領域では、 500 kJ mol^{-1} 以下の過酸化物が姿を消し、 700 kJ mol^{-1} 以下の遷移構造が多数出現しており、相互に異性化しやすくなっている。

以上のように、金属原子の導入は、平衡構造及び遷移構造に微妙な影響を及ぼし、化学反応経路全般に顕著な変化を与えることが分かった。

[1] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
 [2] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742 (2005).

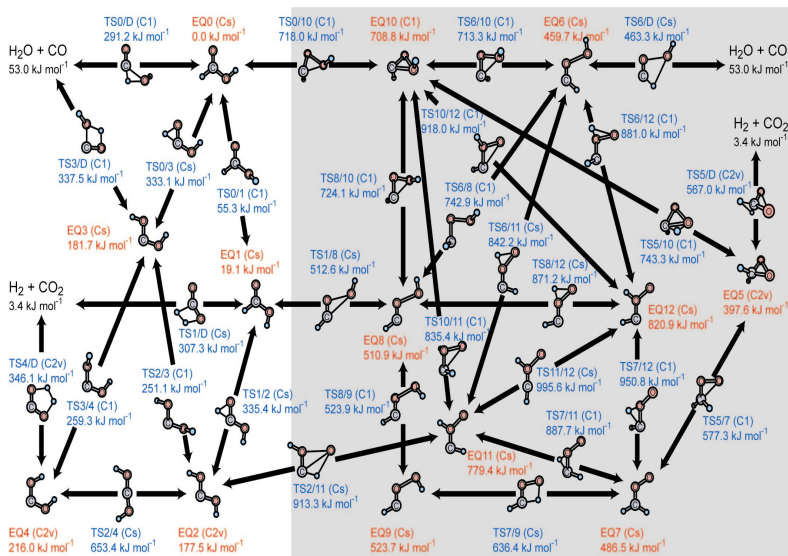


図 2 H_2CO_2 の反応経路図全貌(GRRM)

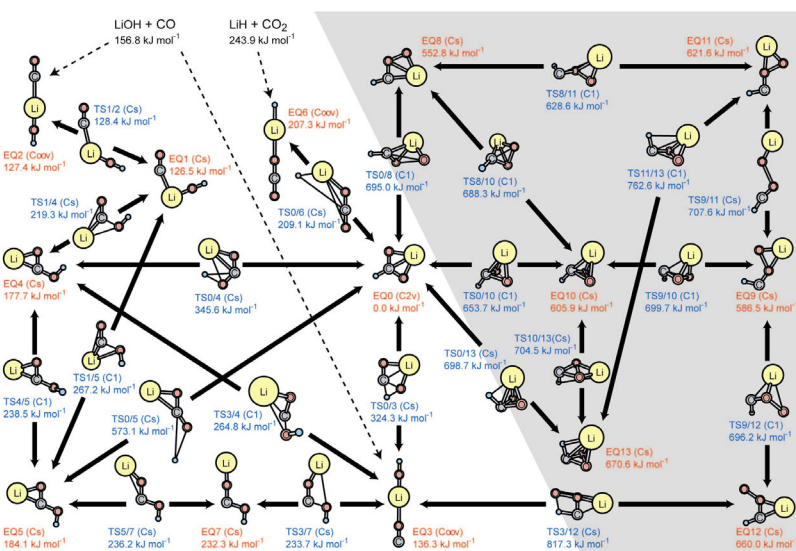


図 3 HCO_2Li の反応経路図全貌(GRRM)