

化学反応系における軌道相互作用の簡便な見積もり

(星薬大*, 京大院工(名誉)**) ○坂田 健*, 藤本 博**

【序】 近年、現実系に即した大規模な分子系の安定構造や反応の遷移状態構造が量子化学計算により容易に求められるようになりつつあり、得られた結果から定性的解釈を導くためのより良い手法を検討していく必要がある。本研究では、化学反応に関与する分子間の軌道相互作用を見積もる極めて簡便な手法を提案し、いくつかの環化付加反応に適用する。

【計算】 分子系の MO が LCAO 展開により表されているとき、電子密度 $\rho(\mathbf{r}_1)$ は

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{t=1}^M p_{tt} \chi_t^2(\mathbf{r}_1) + \sum_{t=1}^M \sum_{u=1(\neq t)}^M p_{tu} \chi_t(\mathbf{r}_1) \chi_u(\mathbf{r}_1) \quad (1)$$

により表される。 χ_t は t 番目の AO, p_{tu} は結合次数行列 \mathbf{P} の (t, u) 成分、および M は AO の総数を表す。ここで、便宜上 AO を実関数にとり、1つの原子に属する AO はすべて直交するものと仮定する。 $\rho(\mathbf{r}_1)$ を全空間で積分すると分子の全電子数 N が与えられることから、

$$N = \sum_{t=1}^M (p_t + v_t) \quad (2)$$

と表される。 p_t は AO χ_t の電子ポピュレーションにおける valence-inactive part, v_t は valence-active part と呼ばれる[1]。 p_t と v_t の和が AO χ_t のポピュレーションであり、Mulliken の gross atomic population に相当する。Ruedenberg は、同一原子内の結合次数行列を対角化することにより、行列の対角成分を極大あるいは極小にするような原子価軌道 (VAO) を提案した。得られた VAO は、内殻 VAO, 結合に関与しない孤立対 VAO, および結合性 VAO に分類されることが知られている。

この VAO の考え方を断片分子軌道 (FMO) に適用することを試みる。相互作用系 A-B の MO φ_f は、孤立系 A, B のそれぞれの FMOs ϕ_i, ψ_k の線形結合で表される:

$$\varphi_f = \sum_{i=1}^m c_{if} \phi_i + \sum_{k=1}^n d_{kf} \psi_k \quad (3)$$

結合次数行列や重なり行列 \mathbf{S} を FMO 基底で表すことにすると、相互作用系の総電子数 N は

$$N = \sum_{i=1}^m (p_i + v_i) + \sum_{k=1}^n (p_k + v_k) \quad (4)$$

により表される。ここで、 $p_i \equiv p_{ii}, p_k \equiv p_{kk}$ および

$$v_i = \sum_{k=1}^n p_{ik} s_{ik} \quad (5)$$

$$v_k = \sum_{i=1}^m p_{ik} s_{ik}$$

である。今、 ϕ_i, ψ_k のそれぞれの組は規格直交系をなしていることから、VAO と同様の方法で得られる軌道 (VFMO) を考えることにする。求められた軌道は孤立系間の結合に関与するものと関与しないものに大別され、孤立系間の結合の開裂や生成を適切に表現する軌道が得られるものと考えられる。

本研究では、ブタジエンとエチレン、無水マレイン酸とシクロペンタジエン、および1,3-双極子の付加環化反応に対して VFMO 法の適用を試みた。遷移状態構造を B3LYP/6-311G** レベルで求め、得られた構造に対して RHF 法や B3LYP 法で VFMO を検討した。

【結果および考察】 ブタジエンとエチレンの付加環化反応の遷移状態を Figure 1 に示す。この構造を用いて RHF/STO-6G レベルの MO から求められた VFMO のポピュレーションを Table 1 に示す。ジエンの ϕ'_1 - ϕ'_{14} , ジエノフィルの ψ'_1 - ψ'_7 は 2 つの孤立系間の結合に関与しない軌道である。これらの中で、 ϕ'_8 - ϕ'_{11} と ψ'_6, ψ'_7 は内殻軌道であり、いずれの軌道も $p'_i(p'_k)$ は 2.0000, $v'_i(v'_k)$ は 0.0000 である。 ϕ'_1 において v'_i は負の値 (-0.0740) をもち、その主な成分はエチレンの ψ'_8, ψ'_2 との重なり反発 ($p'_{ik}s'_{ik} = -0.0568, -0.0171$) である。

一方、ジエンの ϕ'_{15}, ϕ'_{16} と ジエノフィルの ψ'_8, ψ'_9 は、valence-active part が正の値であることからジエン-ジエノフィル間の結合に関わる軌道であることがわかる。 ϕ'_{15} の valence-active part の主成分は、 ψ'_9 との正の重なり (+0.0813) と ψ'_1 との重なり反発 (-0.0219) であり、 ϕ'_{16} の主成分は ψ'_8 との正の重なり (+0.0748) である。一方、 ψ'_8 の主成分は ϕ'_{16} との正の重なりと ϕ'_1 との重なり反発 (-0.0568) である。Figure 2 にこれらの軌道を示す。 ϕ'_{15}, ϕ'_{16} はそれぞれジエンの HOMO, LUMO が主成分 (94.3%, 97.8%) であり、 ψ'_7, ψ'_8 はジエノフィルの HOMO, LUMO が主成分 (97.9%, 99.6%) である。このように HOMO-LUMO 相互作用が自動的に得られることが確認された。以上の結果は 6-31G 基底や 6-311G** 基底においても同じ傾向であった。

TABLE 1: VFMO ポピュレーション (RHF/STO-6G//B3LYP/6-311G**)

VFMO	diene (A)			VFMO	dienophile (B)		
	p'_i	v'_i	$p'_i + v'_i$		p'_k	v'_k	$p'_k + v'_k$
ϕ'_1	2.0768	-0.0740	2.0028	ψ'_1	2.0266	-0.0273	1.9994
ϕ'_2	2.0136	-0.0113	2.0023	ψ'_2	2.0201	-0.0190	2.0010
ϕ'_3	2.0060	-0.0060	2.0000	ψ'_3	2.0058	-0.0059	1.9999
ϕ'_4	2.0033	-0.0033	2.0000	ψ'_4	2.0033	-0.0036	1.9998
ϕ'_5	2.0030	-0.0030	2.0000	ψ'_5	2.0031	-0.0033	1.9997
ϕ'_6	2.0001	-0.0004	1.9998	ψ'_6	2.0000	0.0000	2.0000
ϕ'_7 - ϕ'_{12}	2.0000	0.0000	2.0000	ψ'_7	2.0000	0.0000	2.0000
ϕ'_{13}	2.0000	0.0000	1.9999	ψ'_8	1.7729	0.0180	1.7909
ϕ'_{14}	1.9999	0.0000	1.9999	ψ'_9	0.1393	0.0767	0.2160
ϕ'_{15}	1.7213	0.0593	1.7805	ψ'_{10}	0.0001	0.0001	0.0002
ϕ'_{16}	0.1323	0.0729	0.2052	ψ'_{11}	0.0001	0.0003	0.0003
ϕ'_{17}	0.0004	0.0014	0.0019	ψ'_{12} - ψ'_{14}	0.0000	0.0000	0.0000
ϕ'_{18}	0.0001	0.0002	0.0003				
ϕ'_{19}	0.0000	0.0001	0.0001				
ϕ'_{20} - ϕ'_{26}	0.0000	0.0000	0.0000				
total	29.9568	0.0359	29.9927	total	15.9713	0.0359	16.0073

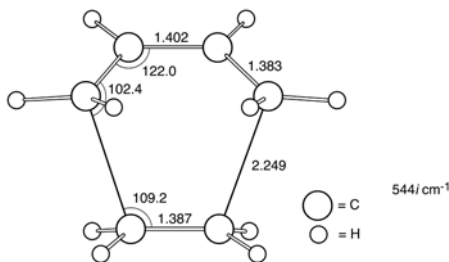


Figure 1 遷移状態構造

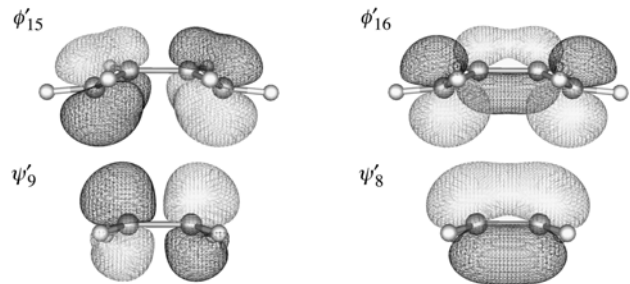


Figure 2 結合性 VFMOs

【参考文献】 [1] Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 326.