



研究ノート

分子の構造と化学反応

笛野高之*

1. はじめに

分子構造や化学反応を理解し予測するにあたって、量子化学の手法がきわめて有用であることは広く知られている。近年は、ab initio 分子軌道法の発展とコンピュータの進歩とにより、量子化学計算はますます精密化・大型化し、実験による研究との相補関係がますます緊密になってきている。

本稿では、ab initio 分子軌道計算によれば、何がどの程度にまで追求できそうであるかという実状の解説をかねて、現時点での筆者の研究活動の一部を紹介させていただく。

2. 分子の構造と安定性

ab initio 分子軌道計算においては、いわゆる分子軌道(molecular orbital, MO)を self-consistent-field (SCF) 計算するにあたって、その基底となるべき原子軌道(atomic orbital, AO)をいくつかの Gauss 関数(GTO)の線形結合で合理的に構成しておき、この関数の特長を活かして、2電子(反発)積分のすべてを評価する。通常用いられる基底関数は、米国の Pople ら¹⁾によって提案された STO-3G および 4-31G 関数と呼ばれるもので、前者では1個の Slater AO を3個の GTO で代理させ、後者では原子価殻の各 AO に対して4個の GTO を3個と1個に分けて独立に扱い、分子内での AO の形態にそれだけ柔軟性を保証するものである。したがって、1個の原子に用いる AO の数は、たとえば C, N, O などの場合、STO-3G では5個、4-31G では9個である。さらに必要に応じて、H 原子の 2p 軌道や、

C, N, O 原子の 3d 軌道などの分極関数をつけ加えることもある。これらの基底関数を用いる SCF 計算のプログラムは、Gaussian 70 という名のもとに、すでに広く親しまれている。

安定分子の基底1重項状態の SCF 計算は、すべての計算の基本である。当然のことながら、計算結果は仮定した分子構造によって異なる。そのため、現今では、分子の構造を最適化(optimize)することが常道になっている。すなわち、 N 個の原子から成る分子に可能な ($3N-6$) 個の内部自由度について、分子の全エネルギー E を極小にさせるのである。これには、内部座標(結合距離・結合角・結合間2面体角) R_i ($i=1, 2, \dots, 3N-6$) に関する E の微分 $\partial E/\partial R_i$ すなわちエネルギー勾配 (gradient) を同時に SCF 計算させ、この結果によって原子の座標を自動的に変化させて、すべての勾配が 10^{-3} hartree/bohr ($=0.0012$ kcal/mÅ) 以下に落ちくまで操作を繰り返えさせる。最近 Pople らによって開発された Gaussian 80 では、2次微分 $\partial^2 E/\partial R_i \partial R_j$ (すなわち力の定数) のマトリックスをも用いるので、さらに高能率である。

筆者が現在までに 4-31G SCF 完全最適化を試みた分子の中で最大型のもは、メタクリル酸メチル (MMA) 分子である。その s-trans 体の最適構造を図1に示す。AO の数は79個、含まれる GTO 2電子積分の総数は約200万個におよぶ。所要 CPU 期間は、一般には最初にインプットする構造によって異なるが、この場合には、あらかじめ STO-3G によって最適化しておいた構造から出発して、HITAC M-200 H (分子化学研究所) 上で約200分であった。分子の骨格は完全に平面構造をとっており、同様に計算した s-cis 体よりも 0.00049 hartree =

* 笛野高之 (Takayuki FUENO), 大阪大学, 基礎工学部, 化学工学科, 教授, 工学博士, 化学反応論

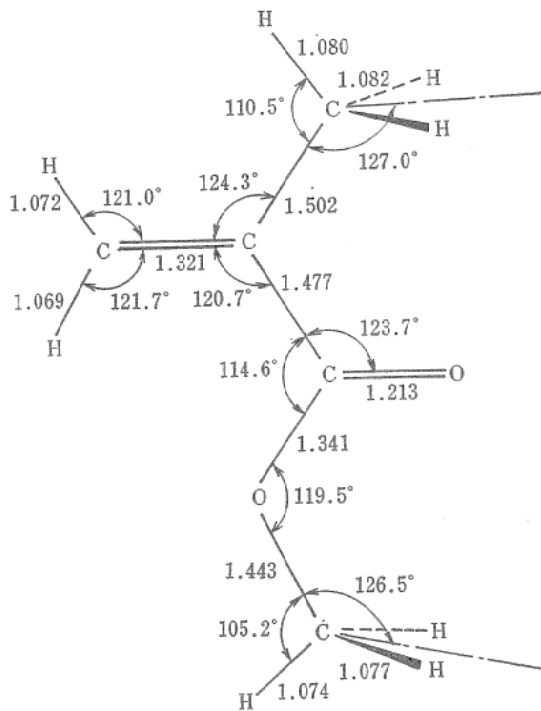


図1 メタクリル酸メチル (MMA) s-trans 形
の4-31G最適構造
結合距離はÅ単位で表示

0.31 kcal/mol だけ安定である。ちなみに、アクリル酸メチル (MA) では s-cis 体のほうが 0.56 kcal/mol だけ安定となった (気相における実験値は 0.33 kcal/mol)。

ビニル化合物に対する個人的郷愁から、さらに大型の分子であるスチレン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ を 10^{-2} hartree/bohr の精度で最適化したところ、ビニル基はベンゼン環に対して 10.5° の傾斜をもっているという結果になった。CPU 時間は約 400 分であった。H 原子間の反発からみて非平面性は当然のことであるが、どの程度に傾斜しているものなのかは、永年考えてみたこともなかったのだから、今後のための参考になると思う。

多重項状態や励起電子状態についても、以上と同質の計算が容易に実施できる。たとえば、アンモニア NH_3 分子は、分極関数を含めて最適化すると、基底状態 (\tilde{X}^1A) では $\angle\text{HNH}=107.3^\circ$ (実験値 106.7°) の三角錐状 (C_{3v}) であり、平面構造よりも 5.7 kcal/mol (実験値 5.8 kcal/mol) だけ安定であるが、第 1 励起状態 (\tilde{A}^1A_2'') は平面構造 (D_{3h}) をとっており、励

起エネルギーは 133.1 kcal/mol (実験値 131.9 kcal/mol) である。この程度の小型分子では、構造最適化には 1 分もかからない。

さらに、最近では金属錯体や気相分子会合体 (クラスター) の計算が世界中で急速に進展しつつあるが、筆者にはその経験がほとんどないので、ここではその動向を指摘するだけにとどめたい。

3. 中間体と遷移状態

ある物質 A と B とが反応するとき、ある種の中間体 P, Q などを経由して生成物 C になるという形式をとることが多い。外部条件によっては、別途に P' から Q' を経て C' になることも可能かも知れない。これらの道筋のおのおのを反応行程 (reaction route) と呼び、P や Q を化学式によって明示した一連の反応式群を反応機構 (reaction mechanism) と呼ぶならわしになっている。このような行程の ab initio 計算による検索には、格別の労作はない。

一例として、3 重項ジラジカルである $\text{NH} (^3\Sigma^-)$ のエチレンに対する反応をとり上げよう。4-31G 計算によると、最も可能性の高いのは 3 重項ジラジカル中間体 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ (1) を形成する付加反応である。このジラジカルは、有限の速さで 1 重項ジラジカル (2) に変化することも可能であるが、そのままのスピ状態 (3 重項) において最も有利な後続過程は C-H 結合の切断による π ラジカル (3) の生成である。1 重項ジラジカルは容易に閉環してアジリジン (4) になる。

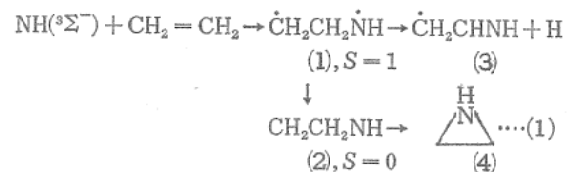


図 2 は、ジラジカル (1), (2) に可能ないくつかの立体構造のうち、それぞれ最も安定なもの最適構造を示したものである。

ところで、化学反応の難易は、中間体や生成物の安定性だけによってきまるものではない。上記のような反応機構の中に含まれる素反応過

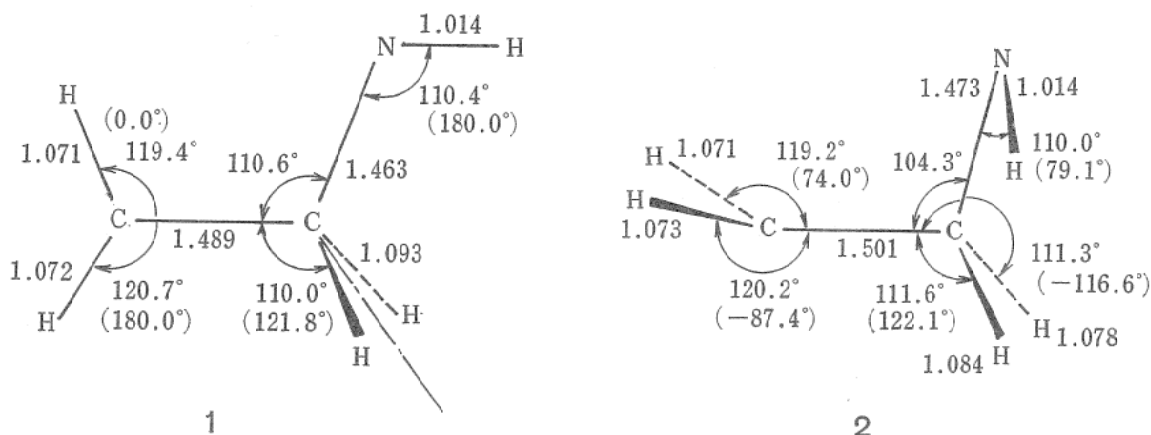


図2 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ラジカルの4-31G最適構造
結合距離はÅ単位で表示
()内の数値はCCN面に対する二面体角
1, 3重項ラジカル (EE_i型)
2, 1重項ラジカル (FF型)

程のそれぞれが、どのような構造変化のもとに、どのようなエネルギー変遷を示していくかを追跡する必要がある。このような素反応の構造変化過程におけるエネルギー極小経路を反応経路 (reaction path) と呼び、その仕組みを動的機構 (reaction "dynamism") とでも呼んで、行程および機構という語と区別することが筆者の持論である。反応経路の途上でエネルギーが極大になる位置 (すなわち鞍部点) が、いわゆる遷移状態 (transition state) である。反応の難易は、遷移状態にいたるに要するエネルギー (活性化エネルギー) によって決定的支配をうける。

反応経路や動的機構の解明は、まさに量子化行の独壇場である。従来、遷移状態の推定には少なからぬ計算労力が必要とされていたが、近年では、上述のエネルギー勾配法を併用することにより、多原子分子系の素反応過程でも比較的容易に取扱えるようになってきた。反応(1)の場合について、遷移状態も含めてエネルギー準位の変化を図示すると、図3のごとくである。過程(2)→(4)の活性化エネルギーは、実質的には0 kcal/mol である。

活性化エネルギーが実測されている場合の類似代表例として、エチレンに対するメチルラジカル CH_3 の付加反応

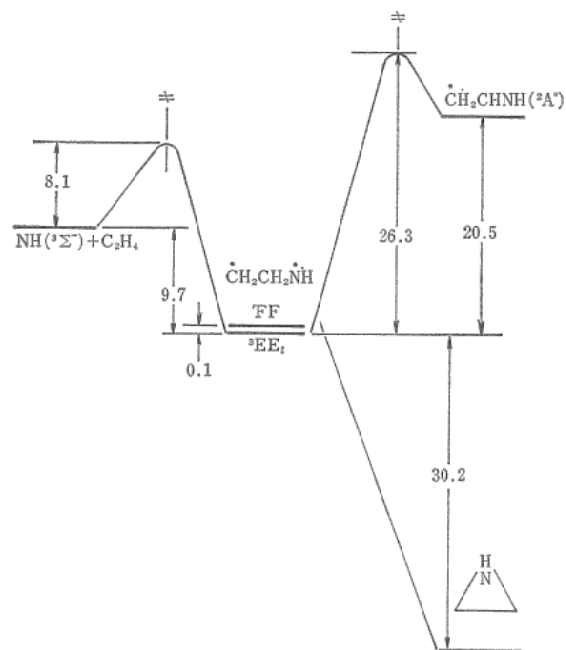
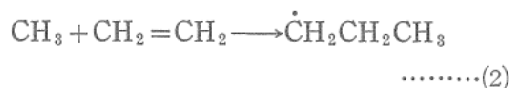


図3 $\text{NH}(^2\Sigma^-) - \text{C}_2\text{H}_4$ 系のエネルギー準位図
4-31G最適構造に対して
4-31G一分極関数によってSCF計算
数値は kcal/mol 単位で表示



をとり上げよう。4-31G基底による遷移状態の構造は図4に示すようである。活性化エネルギーは $\Delta E^\ddagger = 8.7$ kcal/mol (実験値 $E_a = 7.7$ kcal/mol) である。なお、反応熱は $\Delta E = -22.8$ kcal/mol (実験値 $\Delta H^\circ = -25$ kcal/mol)

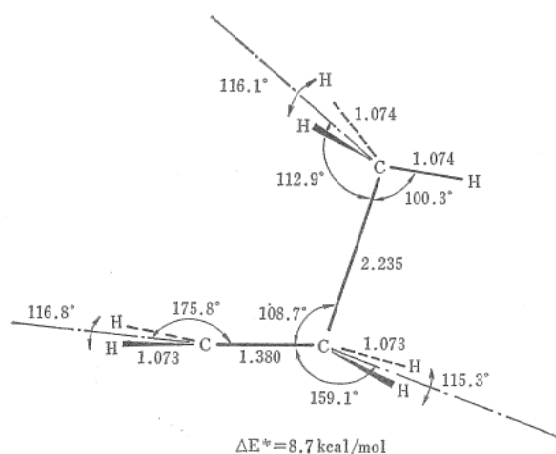


図4 $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ の遷移状態の4-31G最適構造
結合距離はÅで表示

である。

より正確には、振動解析によって振動のゼロ点エネルギー補正をする必要がある。さらに、電子相関に留意し、配置間相互作用 (configuration interaction, CI) を検討することが必要である。前者は Gaussian 70 の subroutine によって容易に実行できる。後者は、筆者の場合には、Buenker²³ による MRD-CI プログラムを修正して、現在10000次元程度までの計算が可能であり、励起分子の化学反応の研究に役立っている。

4. 動力学機構と反応速度

化学反応という現象が時間に依存した現象であるからには、反応速度を満足に予測しうる方法を確認することこそ、化学反応学の究極の目標でなければならない。分子の相対反応性や反応の(静的)機構に焦点を置き、これらを支配する要因や原理のようなものを半定量的に追求してきた量子化学反応論も、さらに前進して、反応速度をも含めた化学反応の動的な姿を主題としていくように変貌していく時期にある。

反応系のポテンシャルエネルギー曲面が与えられると、その曲面上での分子の運動軌跡は、所定の初期条件のもとに運動方程式を数値的に解いて求めることができる。このような軌跡を多数に計算し、そのうちで実さいに始原系から遷移状態を通り過ぎて生成系にいたるものの比

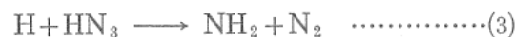
率を求めて、反応確率、したがって反応断面積を算定することができる。ただし、ポテンシャルエネルギー曲面の正確な記述が前提となっており、ここでも ab initio MO 計算の寄与するところ大である。

ところが実際には、このような純動力学的手法は、多原子分子系の場合には法外な労力がかかり、見通しも悪い。そこで、もっぱら遷移状態の性質のみに着目し、ここを通過していく活性分子の通過確率だけを評価すれば無駄も少ない。Eyring によって育てられた遷移状態理論 (transition state theory, TST)²⁴ は、このような視点での動力学の問題を、さらにある条件の設定のもとに簡略化したものであって、実質的には、活性錯体の存否や始原系との熱化学平衡の考えとは無縁のものである。ただ従来は、遷移状態の記述が定性的推定の域を出ず、理論的活性化エネルギー E_0 の算出にはまったく無力であった。

ここに ab initio MO 計算の結果を併用すると、遷移状態理論は大巾に補強されることになる²⁵。このようにして補強した標準的(透過係数 $\kappa=1$) 遷移状態理論を ab initio MO TST と呼ぶことにする。

実際の素反応への応用の手初めとして、エチレンに対する H 原子付加の速度定数を計算したところ、温度200—300Kにわたって実験結果との一致は良好であった²⁵。その後も類似の適用例がいくつか報告されており、気相2分子反応の速度定数を理論計算するための常法として定着しつつある。

ここでは、少し風変りな反応への応用を紹介する。気相において、アジ化水素 HN_3 (5) は H 原子と次のように反応する。



速度定数はすでに実測されている²⁶。

MO 計算によってこの反応を追ってみると、H が直接一段階で NH 基を引抜くという徴候はみられない。むしろ、H はまず HN_3 に付加して HHN_3 付加体 (6) を形成し、次いで (6) が NH_2 と N_2 とに分解するものようである。(6) の最適構造は完全に平面性である。

付加段階の遷移状態は、図5に示すような非

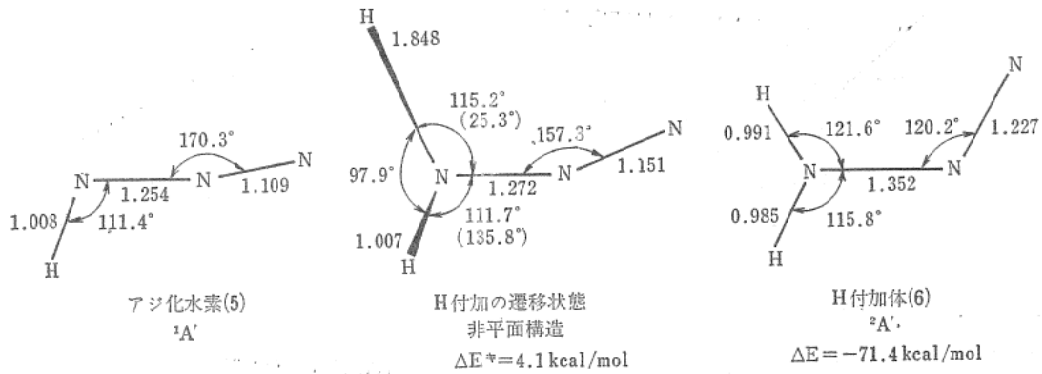


図5 $H+HN_3(\tilde{X}^1A')$ \rightarrow HHN_3 の4-31G最適構造
結合距離はÅ単位で表示
()内の数値はNNN面に対する二面体角

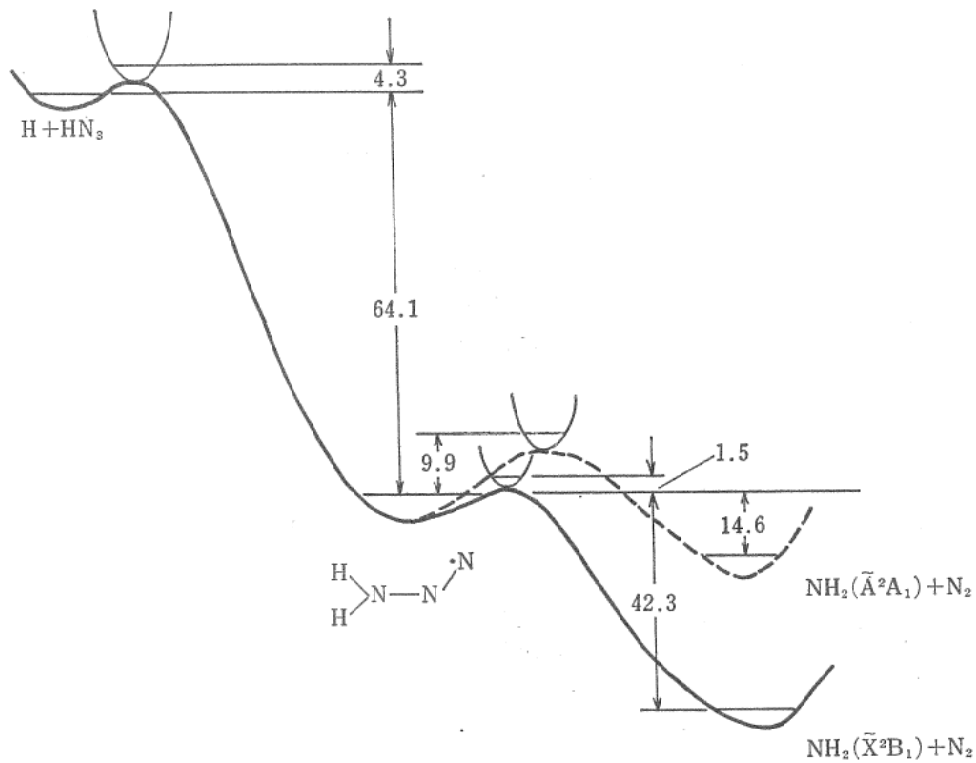


図6 $H+HN_3 \rightarrow HHN_3 \rightarrow NH_2+N_2$ のポテンシャルエネルギー
数値は kcal/mol 単位で表示 (振動ゼロ点補正した値)

平面構造をとっている。H原子は、まず(5)の平面に垂直な方向から入射し、N原子との結合生成が進行するにつれて平面上へ傾斜していくものようである。付加の活性化エネルギーは $\Delta E^\ddagger = 4.1$ kcal/mol であった。念のために、末端N原子への付加についても検討したが、 ΔE^\ddagger は 3 kcal/mol ほど高いことがわかった。

付加体(6)の分解する段階も含めて、ポテンシャルエネルギーの変化を図示すると、図6のごとくである。ただし、エネルギー差はすべて

振動ゼロ点補正をした値で表示してある。(6)は始原系よりもかなり安定であるが、その分解過程のエネルギー障害はきわめて低い。明らかにH原子の付加段階が全体の律速段階になっている。

律速段階の速度定数を ab initio MO TST 計算した結果を図7に示す。温度範囲300—500 Kにわたって、実験値との一致は非常に良い。これははたして偶然であろうか。

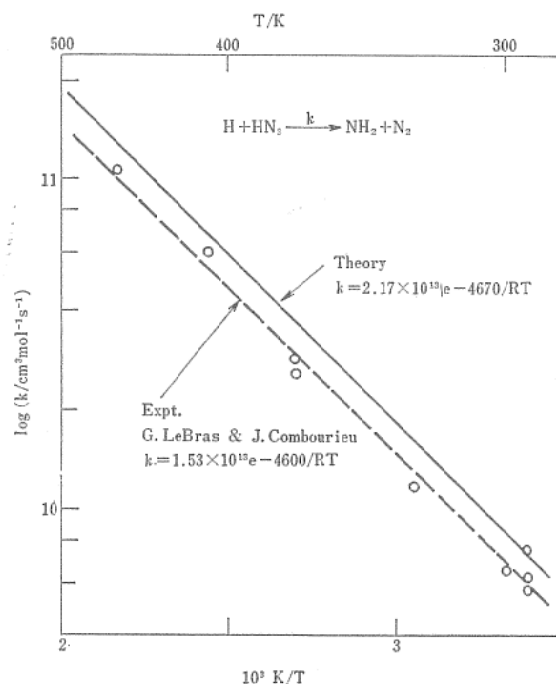


図7 $\text{H} + \text{HN}_3 \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{N}_2$ の2次速度定数のアレニウスプロット

5. おわりに

ab initio MO 計算は、化学の諸問題に対して決して万能というわけではないが、多くの場合きわめて有用な定量的示唆を与えてくれ

る。本稿では、その趣旨にかんがみ、ごく最近の筆者自身の手による限られた研究内容（いずれも未印刷発表）の紹介に終始したが、この種の理論計算は日ましに非経験化・高精度化の途を進んでいるので、今後、広く分子の構造や反応を定量的に考究するための手段として、急速にその地歩を固めていくにちがいない。現在、Gaussian 70による中規模の計算は、本学の計算センターでも実動中である。

参考文献

- 1) W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem Phys.*, **51**, 2657 (1969); R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *ibid.*, **54**, 724 (1971).
- 2) R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta*, **35**, 33 (1974); *ibid.*, **39**, 217 (1975).
- 3) S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York (1941).
- 4) 笛野, *日本物理学会誌*, **36**, 99 (1981).
- 5) S. Nagase, T. Fueno, and K. Morokuma, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 5849 (1979).
- 6) G. Le Bras and J. Combourieu, *Int. J. Chem. Kinet.*, **5**, 559 (1973).