

GRRM 法を用いた $C_2H_4S^+$ 及び $C_2H_2Cl_2^+$ 異性体の解離反応経路の効率的探索

○常盤 恭樹¹、西 結人²、岸本 直樹¹、大野 公一^{1,3}

(東北大院理¹、東北大理²、量子化学探索研究所³)

【序】一般に、化学反応では反応系から生成系への遷移状態(TS)が反応速度や反応分岐比を決める要因となっているが、複数の反応経路の TS の情報を実験で得ることは非常に難しい。そこで、我々は高精度かつ効率的な計算を用いた気相反応の解析を目指し、化学反応経路探索(GRRM)法[1]によってカチオンと中性のフラグメントに解離する以下の(1)と(2)の反応の解析を行った。(1)環状有機化合物である $c-C_2H_4S^+$ の解離反応では遷移状態を経由して解離する経路($C_2H_3S^+ + H$)と経由しない経路($HCS^+ + CH_3$)が存在する[2]。(2)放射光によって生成する $C_2H_2Cl^+$ フラグメントの割合が $C_2H_2Cl_2^+$ の3つの異性体でほぼ同じであることから共通の反応経路を経由して解離すると考えられている[3]。本研究では上記(1)(2)それぞれを確かめるべく、GRRM 法で解離に関係しない分子内の共有結合を保持しているか判定する条件を課すことで反応経路を効率的に計算し、放射光実験[2,3]によって得られているフラグメントカチオンの出現エネルギー(AE)と第一イオン化エネルギー(IE)の差で見積もった値との関係について考察した。

【方法】GRRM11 プログラム[4]を用いて $c-C_2H_4S^+$ 及び、 $trans-C_2H_2Cl_2^+$ を出発物質として遷移状態(TS)や解離(DC)に繋がる反応経路の計算を行った (M06-2X/6-31G)。計算の効率化のため、解離に関係しない共有結合に結合判定条件[5](共有結合の長さの 1.2 倍の値)を適用し、この判定条件の対象となる構造が発見された場合、その構造周囲の超球面探索を行わないように設定した。

【結果と考察】図1に、 $c-C_2H_4S^+$ から異性化を経て解離する主な2つの経路((a) $CH_3CS^+ + H$ と (b) $HCS^+ + CH_3$)を示す。まず、初期構造 $c-C_2H_4S^+$ (EQ1)は最安定構造 EQ0 に異性化(TS 1/0, $\Delta E_{cal} = 1.33$ eV)する。その後、(a) $CH_3CS^+ + H$ では TS0/D ($\Delta E_{cal} = 1.89$ eV)を経て解離する。放射光実験では $C_2H_3S^+$ の AE は IE よりも $\Delta E_{obs} = 1.66$ eV 高い値であった[2]。一方で、(b) $HCS^+ + CH_3$ では、実験結果から導いたエネルギー値 $\Delta E_{obs} = 2.08$ eV [2] とエネルギーがほぼ等しい DC1 ($\Delta E_{cal} = 2.07$ eV)で TS を経由せずに解離する。

図2に、 $trans-C_2H_2Cl_2^+$ (EQ0)から $cis-C_2H_2Cl_2^+$ (EQ1) と $1,1-C_2H_2Cl_2^+$ (EQ2)に繋がる経路と $C_2H_2Cl^+ + Cl$ に解離する経路を示す。この結果から、どの $C_2H_2Cl_2^+$ にも約 2.4~2.7 eV 以上のエネルギーを与えれば、様々な異性化を経由して $C_2H_2Cl^+$ と Cl へ解離することがわかった。放射光実験では $C_2H_2Cl^+$ の AE と IE の差が $\Delta E_{obs} \approx 2.45$ eV [3]であり、今回の計算結果と一致している。

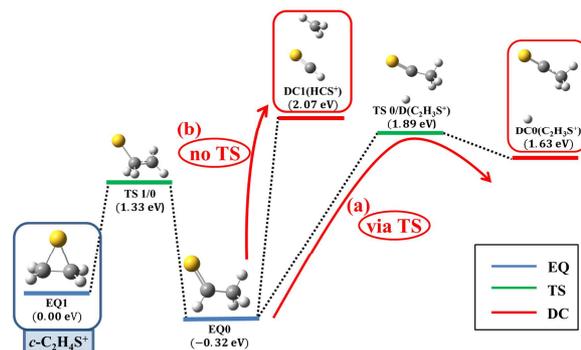


図1. $c-C_2H_4S^+$ から (a) $CH_3CS^+ + H$ と (b) $HCS^+ + CH_3$ に解離する経路(MP4/6-311++G**/M06-2X/6-31G)。

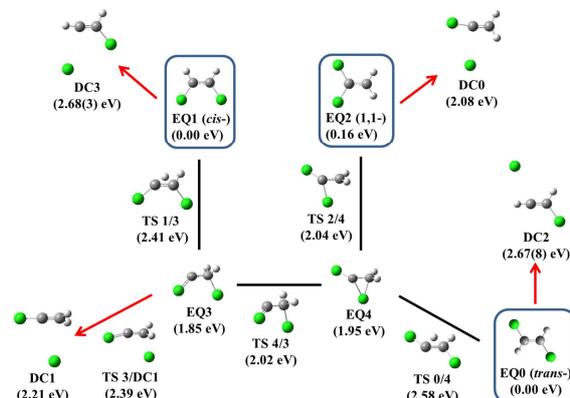


図2. $C_2H_2Cl_2^+$ の異性化経路及び、 $C_2H_2Cl^+$ と Cl への解離反応経路 (M06-2X/6-31G)。

References

- [1] (a) K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004); (b) S. Maeda and K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5724 (2005); (c) K. Ohno and S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933 (2006).
- [2] Y. Fang, I. Lin, Y. Lee, and S. Chiang, *J. Chem. A* **123**, 054312 (2005).
- [3] A. Bodi, W. R. Stevens, and T. Baer, *J. Phys. Chem. A* **115**, 726 (2011).
- [4] S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, and K. Ohno, GRRM11, Version 11.01, 2011.
- [5] 大野公一、第17回理論化学討論会、2L01(2014).