

反応性軌道エネルギー論:反応エネルギー論・有機電子論との統合を目指して

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³北大L-station, ⁴神戸大院シス情, ⁵北大WPI-ICReDD
○長谷部匡敏¹, 堤拓朗^{2,3}, 常田貴夫^{2,4}, 武次徹也^{2,5}

【序】 フロンティア軌道論^[1]は反応物の電子占有・非占有の境界付近のフロンティア軌道の電子密度変化や位相で反応性を議論する反応電子論である。反応性軌道エネルギー論 (ROET) ^[2]はフロンティア軌道論を基礎づける conceptual DFT を軌道エネルギーに関して拡張した新しい反応電子論であり, 長距離補正 DFT で初めて得られた定量的な占有・非占有軌道エネルギー変化に基づいて反応を駆動する占有・非占有反応性軌道を決定し, 電荷移動性を明らかにする。従来の ROET 解析^[3]は典型的反応について固有反応座標に対して議論されてきた。本研究では ROET を網羅的な反応経路地図に適用した^[4]。グリシンなど, ある平衡構造が多数の平衡構造と結ばれる網羅的な反応経路を解析し, ポテンシャルエネルギーに基づく反応エネルギー論や有機電子論と ROET の反応理論統合の可能性を模索した。

【方法】 GRRM17 プログラムに実装されている単成分人工力誘起反応 (SC-AFIR) 法^[5]を利用して, グリシンから出発する反応経路を網羅的に探索した。反応経路探索は LC-UBLYP/cc-pVDZ レベルで行い, その後基底関数を cc-pVTZ に変更し再計算を行った。

【結果・考察】 グリシンと 30 分子を結ぶ多数の反応経路に対して解析を行った結果, グリシンから各生成物を与える反応方向について, 特定された占有・非占有反応性軌道ペアが各生成物に対して固有であり, 重複することなく定まっているということが明らかとなった。すなわち, 反応エネルギー論に基づく反応経路と反応性軌道ペアは一対一対応する。このことは, 反応性軌道ペアと反応経路の密接な関係を意味し, 反応電子論と反応エネルギー論の統合の可能性を示唆している。また, 異性化・解離反応の多くは電荷移動で反応が駆動され, 有機電子論のような電子論解析が可能であることも裏付けている。他の分子への解析を含めた詳細な結果については当日報告する。

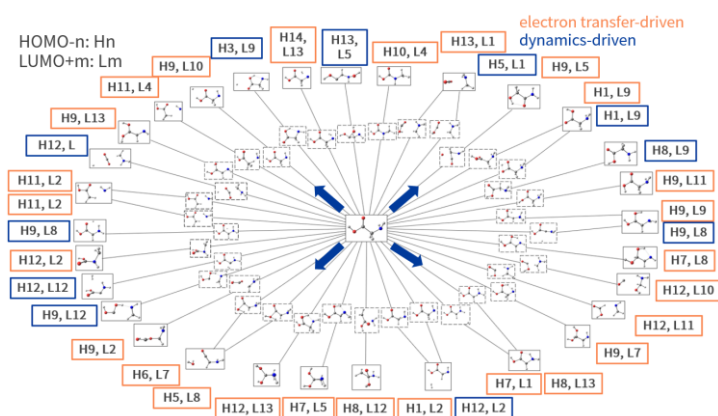


Fig.1. Reactive orbital energy theory analysis for the SC-AFIR reaction route map of glycine molecule.

このことは, 反応性軌道ペアと反応経路の密接な関係を意味し, 反応電子論と反応エネルギー論の統合の可能性を示唆している。また, 異性化・解離反応の多くは電荷移動で反応が駆動され, 有機電子論のような電子論解析が可能であることも裏付けている。他の分子への解析を含めた詳細な結果については当日報告する。

【参考文献】

[1] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 722 (1952). [2] T. Tsuneda and R. K. Singh, *J. Comput. Chem.*, **35**, 1093 (2014). [3] T. Tsuneda, R. K. Singh, and P. K. Chattaraj, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 14211 (2018). [4] M. Hasebe, T. Tsutsumi, T. Taketsugu, and T. Tsuneda, *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, 6901 (2021). [5] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **132**, 241102 (2010).