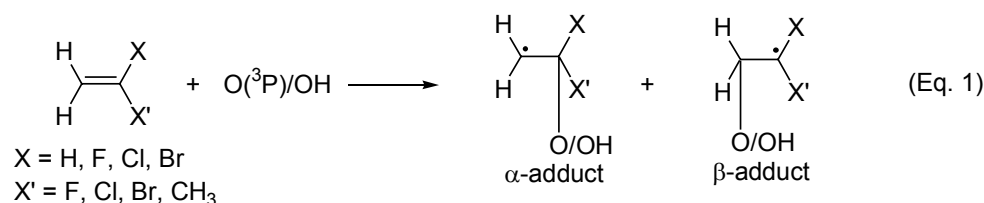


加反応: 分子軌道計算による反応性と位置選択性に関する解析

Ahmed M. El-Nahas¹、内丸忠文^{1,2}、杉江正昭¹、徳橋和明¹、関屋 章¹
 (¹産総研 環境化学、²産総研 計算科学)

【緒言】

炭素-炭素二重結合に対する大気中反応活性種の付加反応は、環境中に放出された有機化合物の分解過程を考える上で、重要な反応である[1]。本研究において、我々は、モノ置換および1,1-二置換ハロエチレン、ならびにプロペンに対する、O(³P)原子あるいはOHラジカルの付加反応をとりあげ(式1)、その反応性と付加の位置選択性について、分子軌道計算による解析をおこなった。

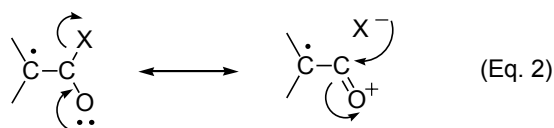


【計算方法】

置換基を有する二重結合炭素原子(α-炭素)に対する付加、ならびに置換基のない二重結合炭素原子(β-炭素)に対する付加、この2つの付加反応経路上の定常点について、MP2/6-311+G(2d,p)計算によって、構造を最適化した。次いで、PMP2/aug-cc-pVTZ レベルの1点計算をおこない、各定常点のエネルギーを評価した。

【結果と考察】

OH ラジカルの付加は、α-付加、β-付加にかかわらず、O(³P)原子の付加に比べて、より発熱的であることが示唆された(表1)。これに対応して、OH ラジカルの付加は、O(³P)原子の付加にくらべて、より反応原系に近い構造の遷移状態を経ることがわかった。また、付加生成物は、O(³P)原子の付加、OH ラジカルの付加を問わず、α-付加体がβ-付加体にくらべて、安定であることが示された。α-付加体とβ-付加体のエネルギー差は、特にフッ素置換エチレンの反応において顕著で、10 kcal/mol 以上にもおよび、塩素置換エチレンや臭素置換エチレンの反応では、フッ素置換エチレンの反応にくらべると、α-付加体とβ-付加体のエネルギー差は小さく、1~7 kcal/mol 程度である。プロペンの反応では、両者のエネルギー差は、さらに小さい(1 kcal/mol 以下)。α-付加体とβ-付加体の安定性には、酸素原子上の孤立電子対(n)と、C-X (X = F, Cl, Br, or CH₃) 結合の反結合性(σ*)軌道の間、n-σ*軌道相互作用が関係しているものと思われる(式2)。



付加の位置選択性を左右する遷移状態の安定性には、2つの反応経路α-付加とβ-付加における反応の発熱量と、反応基質エチレン分子のππ*3重項状態におけるスピン密度(表2)、この2つの因子が関係するものと考えられる[2]。前者は、O(³P)原子の付加、あるいは

OHラジカルの付加で新たに生成するC-O結合の強さに、一方後者は、付加反応におけるフロンティア軌道間の相互作用の大きさに、それぞれ密接に関係する。すなわち、反応の発熱量が大きい反応経路、あるいは $\pi\pi^*$ 3重項状態におけるスピン密度が大きい炭素原子上で、反応性が高くなる傾向があるものと期待される。しかし、O(3P)原子の付加、OHラジカルの付加を問わず、反応発熱量は α -付加のほうが大きく(表1)、スピン密度は常に α -炭素よりも β -炭素上で大きいから(表2)、両者の効果は互いに打ち消しあう関係にある。

塩素置換エチレンや臭素置換エチレンの反応では、O(3P)原子の付加、OHラジカルの付加を問わず、 β -付加の遷移状態が、 α -付加の遷移状態よりもエネルギー的に有利である(表1)。したがって、この場合には、反応基質エチレン分子の $\pi\pi^*$ 3重項状態におけるスピン密度が、反応の発熱量よりも支配的であり、 β -炭素上への付加が優先的に起こると考えられる。一方、フッ素置換エチレンやプロペンの反応では、 α -付加と β -付加の遷移状態のエネルギー差は小さく、両者の安定性は、O(3P)原子の付加とOHラジカルの付加で逆転する。これは、反応の発熱量とスピン密度、この両者の効果が拮抗するため、 α -付加と β -付加の遷移状態のエネルギー差が小さくなったものと解釈できる。

Table 1. Energies (relative to the reactants including ZPEs in kcal/mol) of the transition states and product radicals

substrate	OH radical addition				O (3P) atom addition			
	transition state		product		transition state		product	
	α add	β add	α add	β add	α add	β add	α add	β add
CH ₂ =CHF	-0.34	-0.09	-39.03	-29.51	5.14	4.25	-31.37	-16.79
CH ₂ =CF ₂	0.09	0.84	-46.24	-31.19	4.79	6.53	-32.02	-16.77
CH ₂ =CHCl	0.91	-0.71	-34.15	-32.35	6.06	3.94	-25.98	-23.91
CH ₂ =CCl ₂	3.88	-0.68	-35.31	-34.68	8.31	3.90	-25.40	-20.76
CH ₂ =CHBr	0.74	-1.06	-36.60	-32.59	5.64	3.88	-26.76	-19.59
CH ₂ =CBr ₂	3.54	-1.17	-35.56	-34.83	11.83	4.88	—	-19.67
CH ₂ =CHCH ₃	-1.31	-1.08	-31.64	-30.05	3.31	2.81	-23.56	-23.11

Table 2. Spin densities of the $^3\pi\pi^*$ state in the ethylene molecules^a

molecule	spin density		molecule	spin density	
	C(β)	C(α)		C(β)	C(α)
CH ₂ =CHF	1.2138	0.9785	CH ₂ =CHBr	1.2089	0.8868
CH ₂ =CF ₂	1.2255	0.8473	CH ₂ =CBr ₂	1.2375	0.6761
CH ₂ =CHCl	1.2183	0.8932	CH ₂ =CH-CH ₃	1.2320	0.9833
CH ₂ =CCl ₂	1.2804	0.6691			

^a Spin densities were calculated using the UMP2/6-311+G(2d,p) densities at the MP2/6-311+G(2d,p)-optimized singlet state geometries.

【参考文献】

- [1] R.P. Wayne, Chemistry of Atmospheres, 3rd Ed. Oxford University Press (2000).
 [2] S. Sekušak, K.R. Liedl, A. Sabljčić, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 1583.