

密度汎関数法 (DFT) による量子化学計算結果に基づいた 次亜塩素酸とその誘導体の反応性に関する考察

宮地輝光 (東京工業大学物質理工学院)

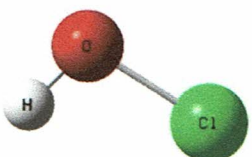
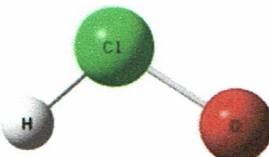
[1] 計算方法

HOCI と HClO について構造最適化計算および振動計算を行い、最も安定な電子状態を求めた。
計算手法: ω B97XD/6-311G++(d,p)/CPCM(water) ソフトウェア: Gaussian 16W

[2] 結果と考察

(1) HOCl と HClO の 構造最適化計算と Total Energy

Table 1 HOCl と HClO の最適構造と Total Energy 値

	HOCl		HClO
Optimized structure			
Total Energy (Hartree)	-535.966455	<	-535.878910

◆ HOCl の方が Total Energy が小さい → HClO と比べて、HOCl はより安定に存在する

Table 2 Total Energy の差から算出した温度 298.15K での HOCl/HClO 存在比

Total Energy (Hartree)	HOCl	-535.966455
	HClO	-535.87891
ΔE ($E_{\text{HOCl}} - E_{\text{HClO}}$)	Hartree	-0.087545
	kJ/mol	-229.8493975
Distribution	HOCl/HClO	1.51885E+41

◆ 温度 298.15K において、HOCl は HClO の 1.5×10^{41} 倍多く存在 → ほぼすべて HOCl として存在

結論: 次亜塩素酸の安定な分子構造は HOCl

(2) HOCl の均等開裂における反応熱の計算

Table 3 HOCl の均等開裂によるラジカル生成反応の反応エンタルピー変化 (反応熱)

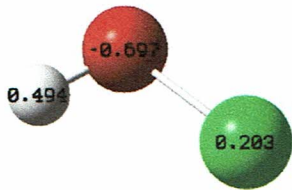
HOCl	→	•OH	+	•Cl	ΔE	kJ/mol
-535.966455		-75.731075		-460.146676	0.088704	232.892
HOCl	→	•H	+	•ClO	ΔE	kJ/mol
-535.966455		-0.502689		-535.299509	0.164257	431.257

◆ HOCl の結合開裂によるラジカル種生成は熱力学的に正の反応
→ 何らかのエネルギー (熱、光など) を与えない限り、室温で反応は進行しない
何らかのエネルギーが与えられた場合、OH ラジカルと Cl ラジカルへの開裂反応が優位

結論 1) 次亜塩素酸の分子内での開裂には、何らかのエネルギーが必要
結論 2) 分子内の開裂では、ヒドロキシラジカルと塩素ラジカルが生成

(3) 電荷分布とフロンティア軌道からみた HOCl とそのプロトン化分子の反応性

① HOCl の電荷分布とフロンティア軌道



- ◆ 酸素原子が負電荷を帯びている
→ 酸性条件下ではプロトン (H⁺) が結合し H₂OCl⁺ を形成し得る
- $$\text{HOCl} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{OCl}^+$$

Fig.1 HOCl の Mulliken 電荷分布

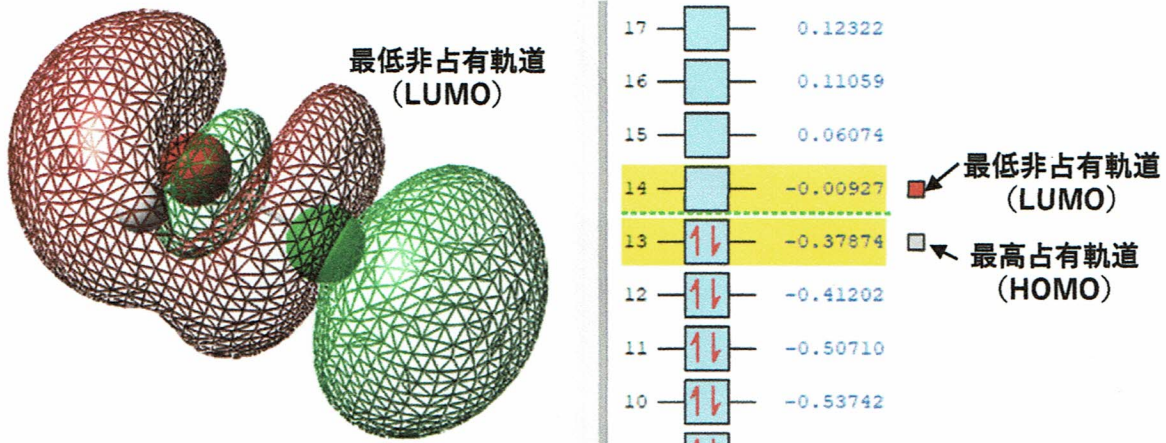


Fig.2 HOCl のエネルギー準位と LUMO の軌道分布

- ◆ HOClでは、LUMOのエネルギー準位が低く、負の値 (-0.00927 Hartree = -0.2522 eV)
→ 次亜塩素酸は電子を受容しやすく、酸化性、求電子性を帯びる

② H₂OCl⁺ (プロトン化した HOCl) のフロンティア軌道

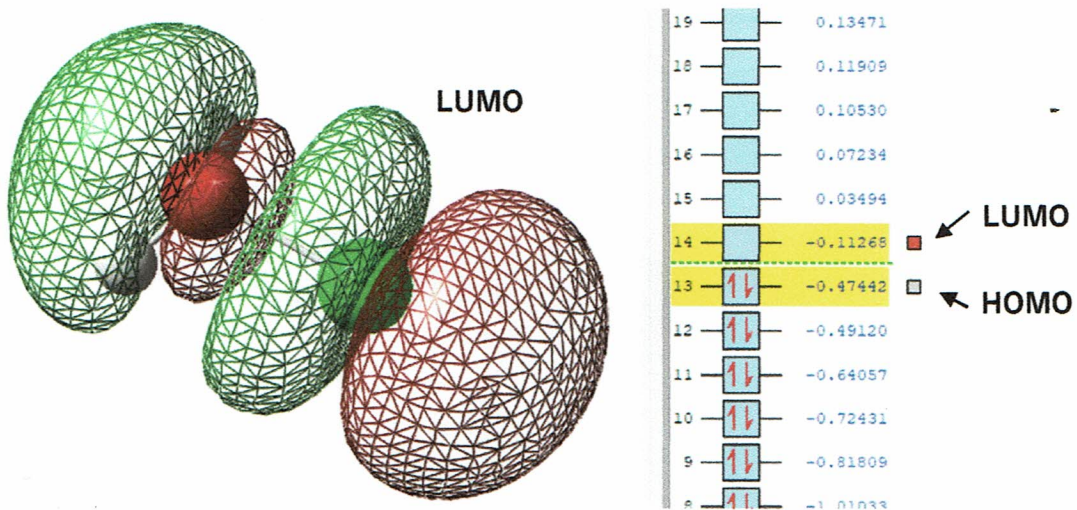


Fig.3 H₂OCl⁺ のエネルギー準位と LUMO の軌道分布

- ◆ LUMOのエネルギー準位は、HOClと比べてより低く、より負の値 (-0.11268 Hartree = -3.0661eV)
→ 酸性条件下で次亜塩素酸がプロトン化されると、より電子を受容しやすく、酸化性、求電子性はより高まる

結論 1) 次亜塩素酸は酸化性、求電子性を帯び、細胞を構成する種々有機分子と反応し得る
結論 2) 酸性条件下でプロトン化されると、より反応性は高くなり、毒細胞性は高まり得る

(4) 電子を受容した HOCl のフロンティア軌道からみた反応性

① HOCl• (一電子受容した HOCl) のフロンティア軌道

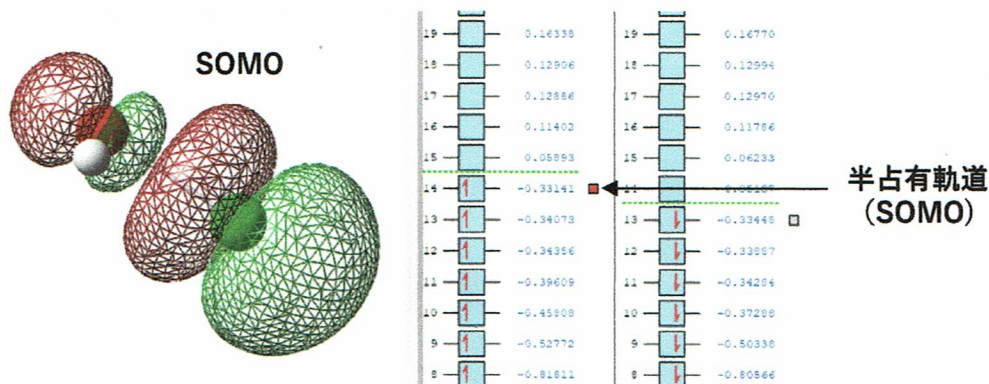


Fig. 4 HOCl のエネルギー準位と SOMO の軌道分布

- ◆ SOMO は塩素原子上により広く分布
→ ラジカル反応は Cl 原子上でおきる
- ◆ SOMO のエネルギー準位 (-0.33141 Hartree = -9.018 eV) は、スーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2^{\bullet-}$) の SOMO (-0.32245 Hartree = 8.774 eV) と同程度
→ HOCl はスーパーオキシドアニオンラジカルと同程度のラジカル反応性を示す化学種

② HOCl²⁻ (二電子受容した HOCl) の電荷分布とフロンティア軌道



Fig. 5 HOCl²⁻ の Mulliken 電荷分布

◆ 二電子を受容した HOCl は OH⁻ と Cl⁻ に解離

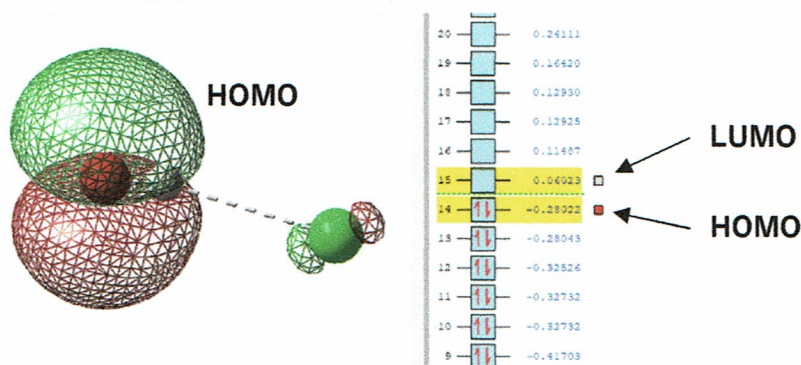
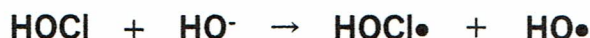


Fig. 6 HOCl²⁻ のエネルギー準位と SOMO の軌道分布

- ◆ HOCl と比べ、LUMO のエネルギー準位は高い → 電子受容性、酸化性、求電子性は低下
- ◆ HOMO のエネルギー準位が高くなり、OH 原子上に局在
→ OH⁻からの電子供与性が生じ、電子受容性の高い HOCl と反応し得る



結論 1) 一電子受容して生成する次亜塩素酸ラジカルは、 $O_2^{\bullet-}$ と同等の高い反応性を示す
結論 2) 二電子受容した次亜塩素酸は OH^- と Cl^- に解離する

(5) 電子を受容した H_2OCl^+ のフロンティア軌道からみた反応性

① $\text{H}_2\text{OCl}\cdot$ (一電子受容した H_2OCl^+) のフロンティア軌道

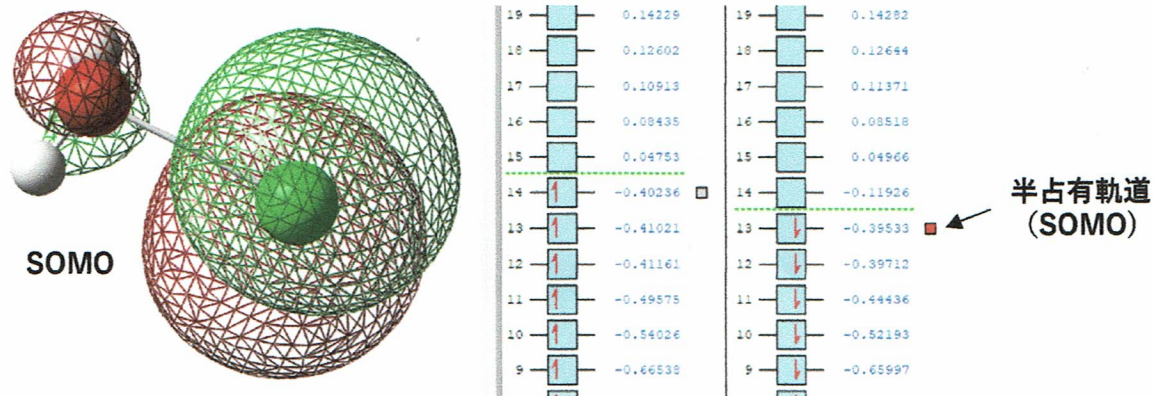


Fig. 7 $\text{H}_2\text{OCl}\cdot$ のエネルギー準位と SOMO の軌道分布

- ◆ SOMO は塩素原子上により広く分布
→ ラジカル反応は Cl 原子上でおきる
- ◆ SOMO のエネルギー準位 (-0.39533 Hartree = -10.757 eV) は、ヒドロキシラジカルの SOMO (-0.39811 Hartree = -10.833 eV) と同程度
→ $\text{H}_2\text{OCl}\cdot$ はヒドロキシラジカルと同程度のラジカル反応性を示す化学種

② H_2OCl^- (二電子受容した H_2OCl^+) の電荷分布とフロンティア軌道

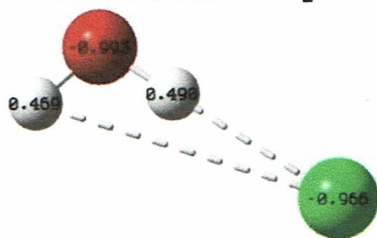


Fig. 8 H_2OCl^- の Mulliken 電荷分布

- ◆ 受容した電子は塩素原子の負電荷として局在
- ◆ 二電子を受容した H_2OCl^- は H_2O と Cl^- に解離

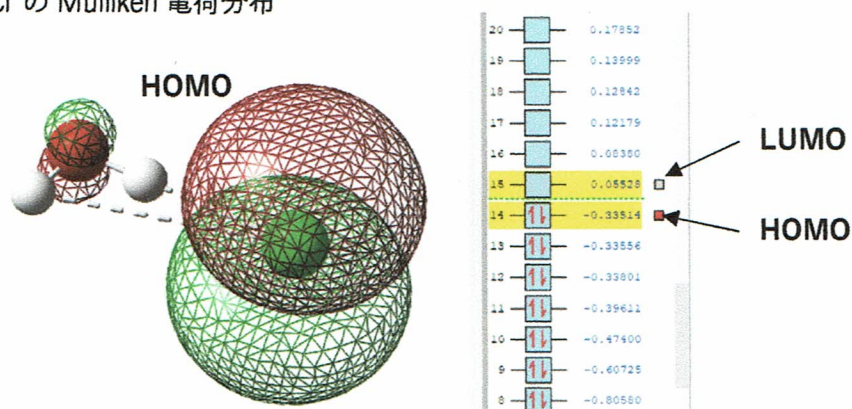
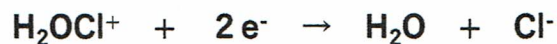
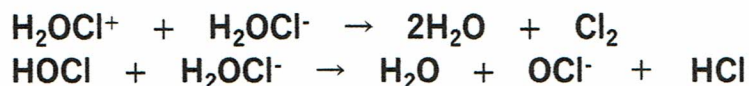


Fig. 9 H_2OCl^- のエネルギー準位と SOMO の軌道分布

- ◆ H_2OCl^+ と比べ、LUMOのエネルギー準位は高い → 電子受容性、酸化性、求電子性は低下
- ◆ HOMO のエネルギー準位が高くなり、Cl 原子上に局在
→ Cl^- からの電子供与性が生じ、電子受容性の高い HOCl や H_2OCl^+ と反応し得る



結論 1) $\text{H}_2\text{OCl}\cdot$ は、ヒドロキシラジカルと同等の高い反応性を示すラジカル種
結論 2) H_2OCl^- は HOCl や H_2OCl^+ と反応し、 Cl_2 や OCl^- を生成する可能性

(6) フロンティア軌道から見た ClO⁻ の反応性

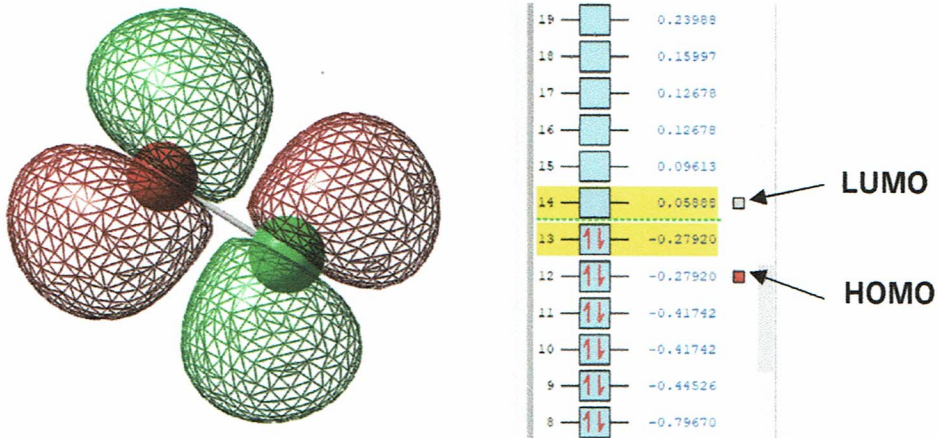
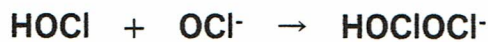


Fig.10 OCl⁻ のエネルギー準位とHOMOの軌道分布

- ◆ HClO と比べ、LUMO のエネルギー準位は高い → 次亜塩素酸より電子受容性は低い
- ◆ HOMO のエネルギー準位は高い → 次亜塩素酸より電子供与性は高い
→ 還元反応、あるいは求核反応の反応性が HOCl より高い
求電子性を示す HOCl と反応し得る



結論：次亜塩素酸とは異なり、次亜塩素酸イオンは還元反応や求核反応性を示すため、その殺菌効果のメカニズムは次亜塩素酸とは全く異なる

中性付近での次亜塩素酸の分解反応メカニズム～DFT計算による解明

M. Busch et al. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21, 19342

