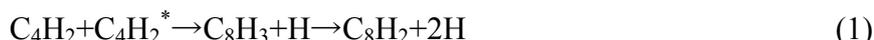


## タイタン大気中におけるジアセチレンの準安定状態と基底状態の 反応に関する理論研究

(千葉工大・工) ○鈴木圭祐, 松澤秀則

【序】土星の衛星であるタイタンの大気中に存在するジアセチレン  $C_4H_2$  は、紫外線によって励起され、大気中の他の分子と反応することで高分子の前駆体となる物質を与えると考えられている。1993年、Bandyら<sup>1)</sup>は紫外線で励起( $^1\Delta_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ )された  $C_4H_2^*$  が、基底状態の  $C_4H_2$  と反応してテトラアセチレン  $C_8H_2$  [反応(1)]、またはトリアセチレン  $C_6H_2$  [反応(2)]を形成するという実験結果を報告した。



彼らの報告では、紫外線によって  $^1\Delta_u$  状態に励起した  $C_4H_2^*$  は、項間交差により  $^3\Delta_u$  状態になり、さらに直線構造が崩れて  $^3A_u(C_{2v})$  または  $^3B_u(C_{2v})$  状態となって反応すると考えられた。しかし、その後 Vila らによって、 $^3\Delta_u$  状態は  $^3B_u$  状態にはならず、 $^3A_u$  または  $^3B(C_2)$  状態になるということが報告された<sup>2)</sup>。反応(1)では、この  $C_4H_2^*$  の安定性が、 $C_8H_3$  と  $C_8H_2$  の収率に影響することが示唆されているが、詳細は明らかになっていない。そこで、本研究では、 $C_8H_2$  を形成する反応(1)の反応経路を非経験的分子軌道計算によって明らかにし、反応の可能性を検討したので報告する。

【計算方法】CIS 法および UQCISD 法を用いて反応(1)の反応経路の探索を行った。中間体、遷移状態の構造は、振動解析によって評価した。基底関数はすべての計算について cc-pVDZ を使い、計算プログラムには Gaussian03M を用いた。

【結果および考察】はじめに  $C_4H_2^*$  の電子状態が  $^3A_u(C_{2v})$  と  $^3B(C_2)$  状態の二つの場合について検討した。 $^3A_u$  状態は面外に、 $^3B$  状態は面内に SOMO をもつ。そこで、CIS 法を用いて、面外に SOMO を持つ場合(out-of-plane SOMO)と、面内に SOMO をもつ場合(in-plane SOMO)の二つの場合における、中間体までの反応経路を計算した。この計算では、対称性の制限をはずし、 $C_4H_2^*$  と  $C_4H_2$  の C-C 間距離( $r$ )に対するポテンシャルエネルギー曲線を描いた(図 1)。これにより、面外に SOMO を持つ場合、 $r$  が  $2.3\text{\AA}$  以下でポテンシャルエネルギーが急激に大きくなることがわかった。そのため、 $^3A_u$  状態からは反応せず、 $^3B$  状態が反応して、 $C_{2v}$  対称性の中間体を形成することが示唆された。

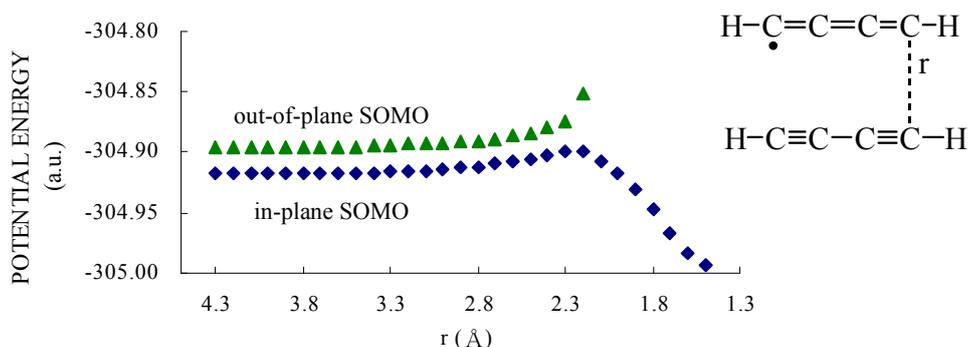


図 1. 反応物から中間体までのポテンシャルエネルギー曲面

次に、UQCISD 法を用いて計算した反応(1)の反応経路を図 2 に示す。ここで相対エネルギー ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )は基底状態の  $\text{C}_4\text{H}_2$  二分子を基準とした。また、この反応の中間体 1(Int 1)から遷移状態 2(TS2)は、*cis* 体と *trans* 体の二つの異性体が存在するが、CIS 法による計算の結果では、両者にエネルギー差はほとんどなかった。なお、図 2 には *cis* 体のみを示す。

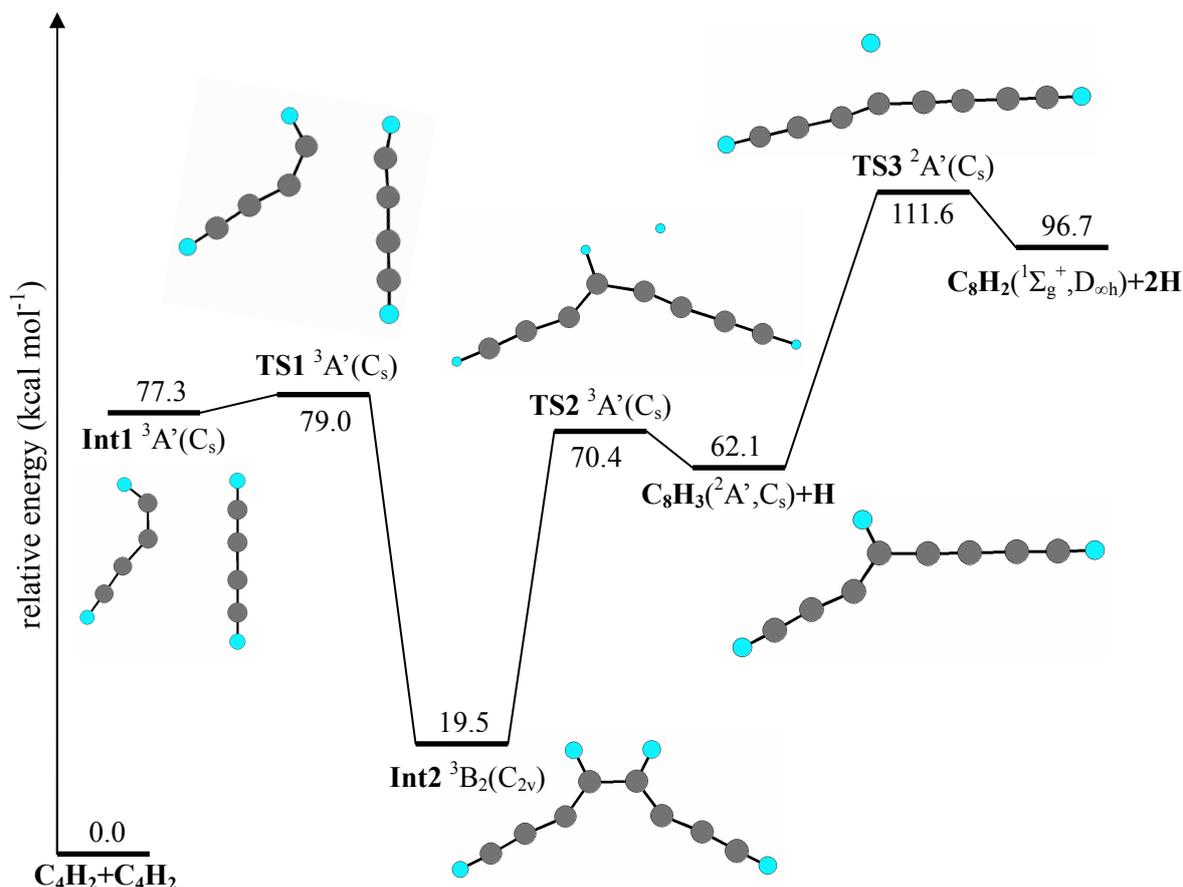


図 2. 反応(1)の反応経路

中間体 1 (Int1)から中間体 2 (Int2)までの活性化エネルギーは  $1.7\text{kcal mol}^{-1}$  で、その後、水素が解離することにより、 $\text{C}_8\text{H}_3$  が形成される。さらに、 $\text{C}_8\text{H}_3$  から水素が解離することで  $\text{C}_8\text{H}_2$  が形成されるが、この段階の活性化エネルギーが、 $49.5\text{kcal mol}^{-1}$  と高い。このことから、TS3 のエネルギー障壁を越えることができれば  $\text{C}_8\text{H}_2$  が形成されるが、超えられなければ  $\text{C}_8\text{H}_3$  だけが形成されると考えられる。Vila らによると、 $\text{C}_4\text{H}_2^*$  の  $^3\text{B}$  状態は、断熱励起エネルギーが  $87.9\text{kcal mol}^{-1}$  と報告されており、 $^3\text{B}$  状態が反応しても、 $111.6\text{kcal mol}^{-1}$  の TS3 を超えることができない。そのため  $\text{C}_8\text{H}_3$  が主に生成される。 $\text{C}_8\text{H}_2$  が生成されるためには、三重項状態の  $\text{C}_4\text{H}_2^*$  だけを考慮するのではなく、断熱励起エネルギーが  $118.8\text{kcal mol}^{-1}$  の  $^1\Delta_u$  状態からの反応も検討する必要があると考えられる。

#### 【参考文献】

- 1) Ralph E. Bandy, Chitra Lakshminarayan, Rex K. Frost, and Timothy S. Zwier, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5362 (1993)
- 2) Fernando Vila, Piotr Borowski, and Kenneth D. Jordan, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 9009 (2000)