

## 密度汎関数法によるアルキルベンゼン低温酸化の反応経路解析

(長岡高専<sup>1</sup>、豊橋技科大<sup>2</sup>) ○村上 能規<sup>1</sup>、小口達夫<sup>2</sup>

【序】共鳴安定化構造を持つ芳香環と直鎖型炭化水素が結合したアルキルベンゼンと酸素分子との反応は共鳴部位と非共鳴部位への酸化が競合する系であり興味深い。また、これらの化学種は実用燃料に含まれるため、酸素分子との反応経路の解析は重要であるといわれている。ここでは、その中でも一番、基本的な分子構造を持つベンジルおよびザイリルラジカルを取り上げ、その酸化反応経路解析を密度汎関数法およびRRKM/Master equation解析により評価した結果を報告する。

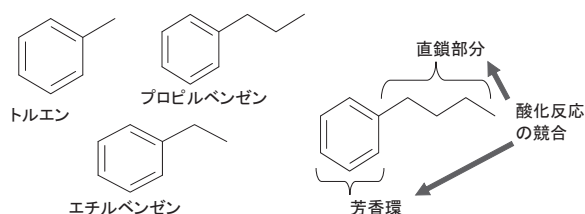


図1 各種アルキルベンゼンの分子構造

【計算法】すべての計算はGaussian03により行い、各種安定分子及び遷移状態の構造をB3LYP/6-311G(d, p)で最適化した後、CBS-QB3法によりエネルギーを算出した。遷移状態についてはその構造において振動計算およびIRC計算を行うことで確認を行った。また、速度定数の算出にはGilbertの開発したUnimolコード[1]を用いることで行った。

【結果および考察】図2にベンジル( $C_6H_5CH_2$ )ラジカルと酸素分子の反応素過程で考慮した反応素過程の概略図を示す。密度汎関数法によりこれらの反応中間体および遷移状態の構造を計算し、エネルギーダイアグラムを作成した結果が図3である。図3に示すように、酸素の芳香環への付加反応が最もエネルギーの低い反応経路となった。

次に、これらの反応経路の寄与を調べるため、RRKM/Master equation解析を行った。その結果、ベンジルと酸素分子の付加反応で生成したベンジルペルオキシラジカルが分解して、再度、ベンジルラジカルと酸素分子に戻る逆反応が主要な反応過程であり、2桁ほど遅い速度定数で酸素付加の反応経路と6中心型の水素引き抜き反応、そして、4中心型の水素引き抜き反応の速度はさらに一桁ほど遅いことが示唆された。<sup>2)</sup>

次に、ザイリルラジカルと酸素分子の反応に

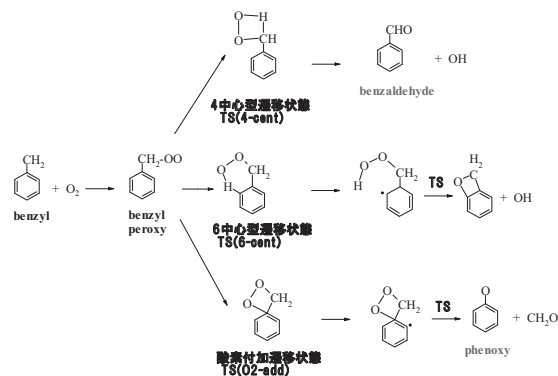


図2 ベンジルラジカルと酸素分子の反応経路

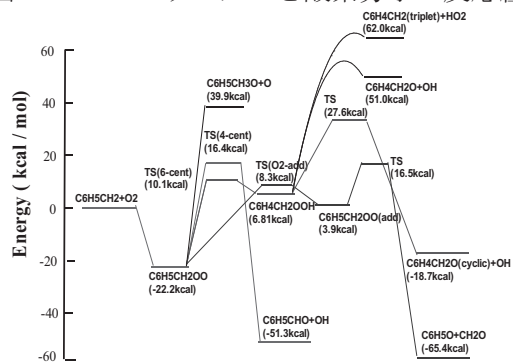


図3  $C_6H_5CH_2+O_2$ の反応のエネルギーダイアグラム

ついて B3LYP 法により遷移状態の構造を探索し、CBS-QB3 法によりその反応障壁の大きさを評価した。表 1 にそのエネルギー計算の結果を示す。ザイリルラジカルの構造異性体の種類にかかわらず、反応障壁の大きさは約 1 kcal/mol 以内でほぼ等しいことがわかる。一方、オルトザイリルラジカルと酸素の反応においては図 4 の 7 中心型の反応経路が存在することが分かった。これらの経路に対し、ベンジルラジカルと酸素分子の反応と同様、RRKM/Master equation 解析を行った。図 4 に示すように、ベンジルラジカルと酸素分子の反応の解析結果同様、ザイリルラジカルと酸素分子に再度、分解する逆反応(a)の寄与が最も大きい、7 中心型の反応経路の寄与も比較的大きいことがわかる。O<sub>2</sub> 付加型、6 中心型、4 中心型の寄与の割合についてはベンジルラジカルと同様の傾向を持つことも分かった。

最後に、7 中心型の遷移状態を経由した後の xylyl hydroperoxy ラジカルの分解経路についてエネルギーダイアグラム作成と遷移状態理論による反応速度解析による検討を行った。その結果、xylyl

hydroperoxy ラジカルから phthalan と OH ラジカルが生成する反応経路(a)が重要であった。OH ラジカルは燃焼における連鎖担体であり、メタキシレンやパラキシレンに比べ、オルトキシレンが着火性が高いという実験事実とも対応する。<sup>3)</sup>

【参考文献】1) R.G.Gilbert, *Unimol Program Suite*, 1993 2) Y.Murakami, et al. *J.Phys.Chem.A.* 111,13200 (2007) 3) Y.Murakami et al., *J.Phys.Chem.A.*, in press (2009)

表 1 ベンジル及びザイリルラジカルと酸素分子の反応における遷移状態および生成物の相対エネルギー(kcal/mol)

Reactions	o-xylyl	m-xylyl	p-xylyl	benzyl
RCH <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
RCH <sub>2</sub> OO	-22.4	-22.5	-22.3	-22.2
RCH <sub>2</sub> O+O	39.9	39.1	41.7	39.9
<b>TS1 (O2-add)</b>	<b>6.2</b>	<b>7.8</b>	<b>7.4</b>	<b>8.3</b>
RCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adduct)	2.1	3.4	3.0	3.9
<b>TS2 (6-center)</b>	<b>9.3</b>	<b>9.4</b>	<b>9.4</b>	<b>10.1</b>
R'CH <sub>2</sub> OOH (6-center)	5.8	6.5	6.2	6.8
<b>TS3 (4-center)</b>	<b>16.7</b>	<b>16.1</b>	<b>16.2</b>	<b>16.4</b>
OH (4-center)	-49.6	-51.7	-51.5	-51.3

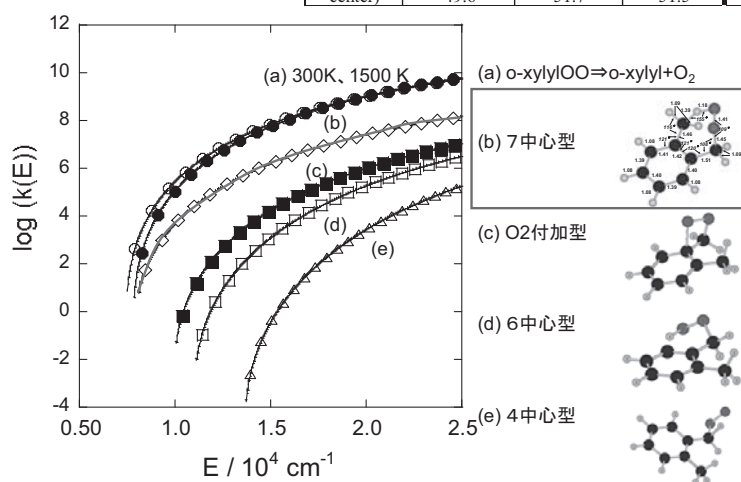


図 4 オルトザイリルラジカルと酸素分子の反応におけるミクロカノニカルな速度定数と励起エネルギーの関係

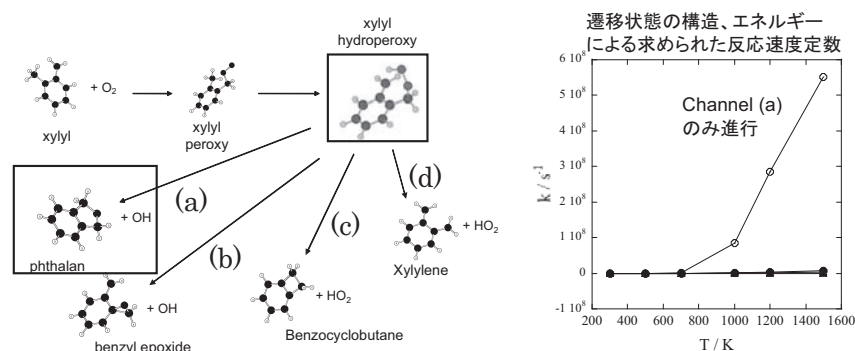


図 5 xylyl hydroperoxy ラジカルの熱分解経路と遷移状態理論による分解速度の計算結果