

タイタン大気中における C_2H_2 からの C_4H_2 生成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には厚い大気の層 (haze) が存在することが知られている。この層は地球大気におけるオゾンと同様に、宇宙からの紫外線からタイタンの地表面を保護する役割を持ち、様々な高分子によって構成されている。ジアセチレン C_4H_2 は、この層の構成分子の1つで、アセチレン C_2H_2 が関与する反応で生成すると考えられている。Seki ら¹⁾は、 C_2H_2 に紫外線を照射することで、 C_4H_2 が生成されるという実験結果を報告した。この報告では、すでに詳細な研究が行われている C_2H_2 から生成した C_2H によるラジカル反応 ($C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2$) の他に、準安定三重項状態のアセチレン $C_2H_2^*$ と基底状態のアセチレン C_2H_2 の反応 (反応 1 : $C_2H_2^* + C_2H_2$) と、 C_2H_2 から生成した準安定三重項状態のビニリデン H_2CC^* と基底状態のアセチレン C_2H_2 の反応 (反応 2 : $H_2CC^* + C_2H_2$) のそれぞれからジアセチレン C_4H_2 を生成する経路が存在するということが示唆された。タイタンの厚い大気の層は、紫外線を吸収することから、この層ではラジカル反応だけではなく、励起状態を経由する反応も起こっていると考えられる。しかし現在のところ準安定三重項状態からの C_4H_2 生成反応の詳細はわかっていない。そこで本研究では、非経験的分子軌道法を用いて、反応 1 と反応 2 から C_4H_2 を生成する反応経路を明らかにしたので報告する。

【計算方法】反応物、生成物、中間体(Int) および遷移状態(TS)の平衡構造を CCSD/cc-pVDZ レベルの計算によって求め、振動解析により安定性を評価した。また、エネルギー的評価は CCSD(T)/aug-cc-pVTZ レベルの計算結果を用いて行った。

【結果および考察】反応 1 について、まず準安定三重項状態の C_2H_2 の、どの状態から反応が可能かを検討した。 C_2H_2 の三重項状態は ${}^3B_2 < {}^3B_u < {}^3A_u < {}^3A_2$ である。これらと基底状態 $C_2H_2({}^1\Sigma_g^+)$ との初期段階の反応経路を図 1 に示す。経路(a)では、僅かなエネルギー障壁がある。また経路(b)では、エネルギー障壁はない (CCSD レベルでは

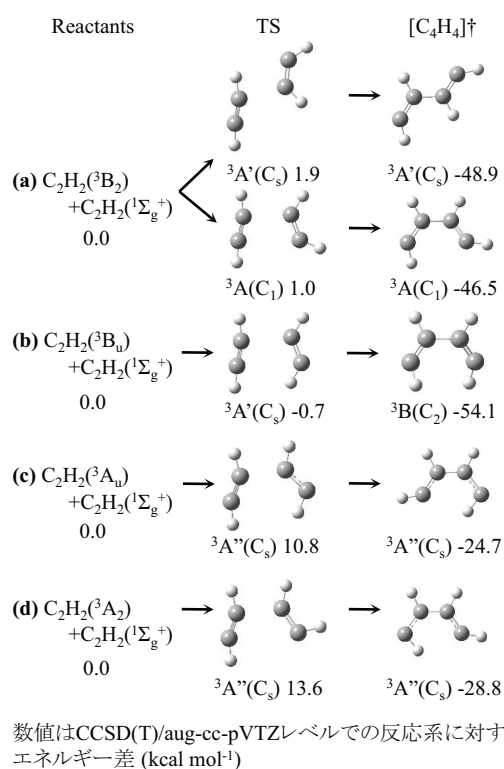
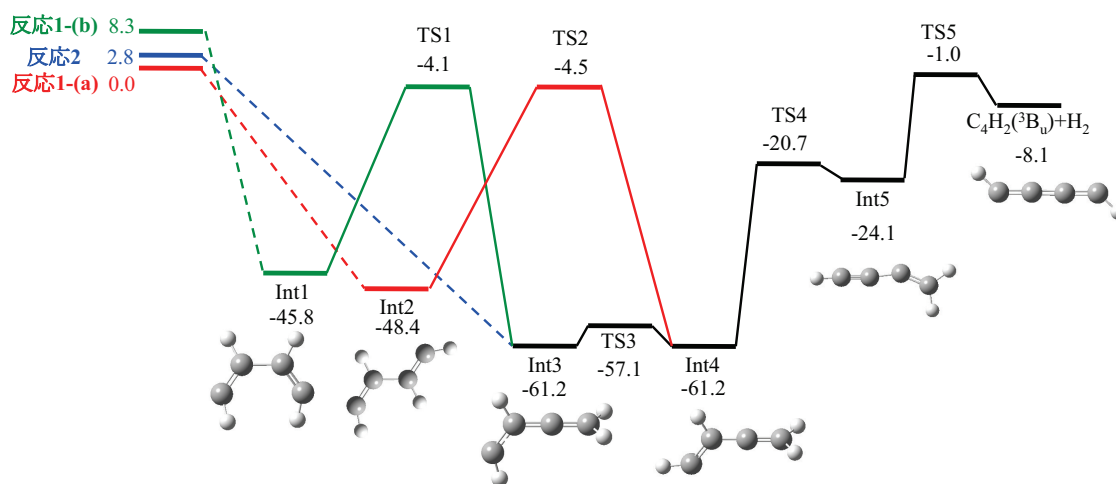


図1. $C_2H_2({}^3B_2, {}^3B_u, {}^3A_u, {}^3A_2) + C_2H_2({}^1\Sigma_g^+)$ の中間体までの反応経路

2.2 kcal mol⁻¹の障壁が示された)。したがって本研究では、**反応 1**の初期段階として**(a)**と**(b)**を選び、**反応 2**とともに C₄H₂を生成する経路を調べた。

2つの反応による C₄H₂生成経路のうち、主要な部分を図2に示す。**反応 1**の経路**(b)**と**反応 2**はどちらも[C₄H₄]⁺の中間体 Int3を生成し、また**反応 1**の経路**(a)**は[C₄H₄]⁺の中間体 Int4を生成する。Int4以降は水素の脱離によってジアセチレンの三重項状態(³B_u)に至る。水素の脱離は2段階で起こり、C₄H₃(²A') + H (Int5)を生成した後、H原子が引き抜かれて C₄H₂(³B_u) + H₂を生成する。反応系のうち、最も安定な C₂H₂(³B₂) + C₂H₂(¹Σ_g⁺) [**反応 1 - (a)**]を基準にした場合、生成系は -8.1 kcal mol⁻¹となり、今回検討した経路はすべて発熱反応であることがわかった。**反応 2**の出発物質である準安定状態のビニリデン H₂CC*は、アセチレン C₂H₂の励起状態から生成することから、本研究でアセチレンの励起状態を経由するジアセチレンの生成経路が明らかとなり、紫外線を吸収するタイタン大気においても同様の反応が起こっていることが示唆される。なお、実験では、C₄H₂の他に C₂H + C₂H₃も生成するということが示唆されているが、計算結果では、10.2 kcal mol⁻¹の吸熱反応であることがわかった。よって、C₂H + C₂H₃を生成するには、より高い準位の励起状態から反応することが必要であると思われる。



数値はCCSD(T)/aug-cc-pVTZレベルでのC₂H₂(³B₂) + C₂H₂(¹Σ_g⁺) [反応1-(a)]に対するエネルギー差 (kcal mol⁻¹)

図2. C₂H₂(³B₂, ³B_u) + C₂H₂(¹Σ_g⁺) [反応1-(a), (b)] および H₂CC(³B₂) + C₂H₂(¹Σ_g⁺) [反応2] による C₄H₂(³B_u) + H₂ 生成経路

【参考文献】

1) Seki K. and Okabe H., *J. Phys. Chem.*, **97**, 5284(1993)