

量子化学計算による 2-butyn-1-ol の熱分解反応機構

(上智大学院) 小川智史、久世信彦

【序】

本研究室ではこれまで 2-butyn-1-ol($\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$)の熱分解反応生成物をマイクロ波分光法と質量分析によって調べてきた。実験により振動基底状態および振動励起状態の回転定数 B 、 C を決定し、生成物は 1,3-butadiyn-1-ol(HCCCCOH)であることが予想されている。しかし、この熱分解反応において他の生成物に関するデータはまだ十分に検討されていない。今回の研究では量子化学計算を用いて、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ を熱分解したときの HCCCCOH および予想される生成物について、その構造と反応性を理論的に評価することを目的とした。

【実験】

(1) 回転定数からの反応の評価

1,2,3-butatrien-1-one(H_2CCCCO)を以下の計算レベルと基底セットを組み合わせて構造最適化をし、文献値と最も近い回転定数を計算した組み合わせを選んだ。 HCCCCOH や 1,2-butadien-1-one(OCCCCH_3H)、but-1-en-3-yne-1-one (HCCCHCO)についても同様の計算を行った。回転定数からマイクロ波スペクトルの予測値を求め、実験で得られたスペクトルデータと比較検討した。

計算レベル：HF、MP2、MP3、QCISD

基底セット：6-31G(d,p)、6-311G(d,p)、6-311+G(d,p)、6-311++G(d,p)、cc-pVTZ、cc-pVDZ

(2) MO 法による σ_1 対称性における熱分解反応の評価

$\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ 、 H_2CCCCO 、 HCCCCOH 、 OCCCCH_3H 、 HCCCHCO の MO を MP3/6-31G(d,p)で計算し、可視化した MO をもとに対称面 σ_1 についての熱分解反応の可能性を検討した。

(3) エンタルピー差からの反応性の評価

各分子について MP2/cc-pVTZ で構造最適化をして零点振動エネルギーを求め、一点エネルギーと足し合わせ基底状態のエネルギーを求めた。このエネルギーからどの分子の反応がおこりやすいか評価した。また、計算結果から IR スペクトルの予測データをまとめた。

【結果と考察】

表 1 のデータから、 σ_1 対称性を保持した反応はどの生成物に対しても熱的には起こりえないことがわかった。また、基底状態のエネルギー差とエンタルピー差は表 2 のようになった。これから、熱分解した際に ΔH を比べた限りでは、HCCCCOH は生成しにくいことがわかった。今後は遷移状態の構造を求め、それより活性化エネルギーを計算することによって反応性をさらに検討することを目標とする。

表 1 σ_1 対称性を保持する MO の数(s)と保持しない MO の数(a)*

	CH ₃ CCCH ₂ OH	H ₂ CCCCO	HCCCCOH	HCCCHCO	OCCCCH ₃ H
a	4	3	3	3	3
s	15	16	16	16	16

*HOMO までを考慮した

表 2 各生成物の CH₃CCCH₂OH との ΔE と ΔH (kJ mol⁻¹)

	ΔE	ΔH
HCCCCOH + 2H ₂	353.59	280.20
H ₂ CCCCO + 2H ₂	239.84	167.76
HCCCHCO + 2H ₂	259.69	186.59
OCCCCH ₃ H + H ₂	96.25	61.62