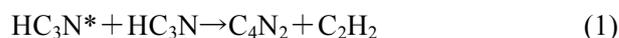


タイタン大気中におけるジシアノアセチレンの生成反応に関する理論研究

(千葉工大院・工) ○緑川誠、松澤秀則

【序】土星の衛星の一つであるタイタンの高度 200km 付近には、厚い大気の層(haze)が存在し、その中ではシアノアセチレン(HC_3N)やジシアノアセチレン(C_4N_2)などのニトリルが存在している¹⁾。1996年 Seki らは、タイタン大気中で、 HC_3N が光励起することによって、準安定状態のシアノアセチレン(HC_3N^*)となり、基底状態の HC_3N と反応することで C_4N_2 が生成することを実験から示唆した²⁾。



しかし現在まで、この反応の詳細は、理論的にも実験的にもわかっていない。そこで本研究では、 HC_3N^* として準安定な三重項状態を選び、上記(1)の反応経路を非経験的分子軌道法で明らかにし、タイタンの大気環境を考慮した熱力学的な考察を行ったので報告する。

【計算方法】反応物と生成物、中間体(Int)および遷移状態(TS)の平衡構造を求め、IRC 計算により反応経路の確認を行った。また熱力学的パラメーターは振動解析によって求めた。計算は基底関数に cc-pVDZ を選び、CCSD 法を用いた。計算プログラムは Mac Pro 上で Gaussian09M を用いた。

【結果および考察】Fig. 1 に今回明らかになった反応経路を示す。基底状態と同じ直線型の HC_3N^* は $^3\Sigma$ 状態である。最低励起三重項状態は bent 型の $^3\text{A}'$ である。そこで Fig. 1 のエネルギーは HC_3N^* の $^3\Sigma$ 状態を基準とする相対エネルギーとして求めた。 HC_3N^* の $^3\Sigma$ 状態から $^3\text{A}'$ 状態の間で反応すると考えられるが、Fig. 1 では、 HC_3N^* の $^3\text{A}'$ 状態から生成物に至るまでの経路を示した。この反応では Int 1 と Int 2 の 2 つの中間体を経由することが明らかになった。さらに、これら 2 つの中間体は異性化が可能であり、ともに E 体と Z 体の異性体が存在する。今回明らかになった反応経路では、その初期において HC_3N^* の HC_3N へのアプローチの違いにより、中間体 Int 1 の E 体 (E-Int 1) と Z 体 (Z-Int 1)のそれぞれが生成される。このうち、E 体 (E-Int 1) は小さな反応障壁を超えて異性化により Z 体 (Z-Int 1)となり、この Z-Int1 は水素転移して中間体 Int 2 の E 体 (E-Int2)を生成する。Int 2 は E 体と Z 体の異性体が存在し、中間体 Int 2 の Z 体 (Z-Int 2) は E-Int2 の異性化によって形成される。そして、中間体 Int 2 の 2 つの異性体は、どちらも最終生成物である C_4N_2 を形成する。中間体

Int 2 の *E* 体 (*E*-Int 2)は遷移状態を経て基底状態の C_4N_2 ($^1\Sigma_g$)を生成する。一方、中間体 Int 2 の *Z* 体 (*Z*-Int 2)からは、遷移状態を経由して基底状態の C_4N_2 ($^1\Sigma_g$)、または励起三重項状態の $C_4N_2^*$ (3B_u)が形成され、基底一重項に遷移することで、目的化合物である C_4N_2 が生成する。タイタン大気の下(180K、 10^3 atm)における反応エンタルピー変化(ΔH)は $-103.1\text{kcal mol}^{-1}$ で、発熱反応となる。また、ギブスの自由エネルギー変化(ΔG)は $-102.5\text{kcal mol}^{-1}$ となり、この反応はタイタン大気中において自発的に進行することが示唆される。しかし、 HC_3N^* の $^3A'$ 状態を反応物とした場合には、TS1 が 26.2kcal mol^{-1} となることから、反応初期の HC_3N^* の電子状態によって反応が進行するか否かが決まる可能性がある。

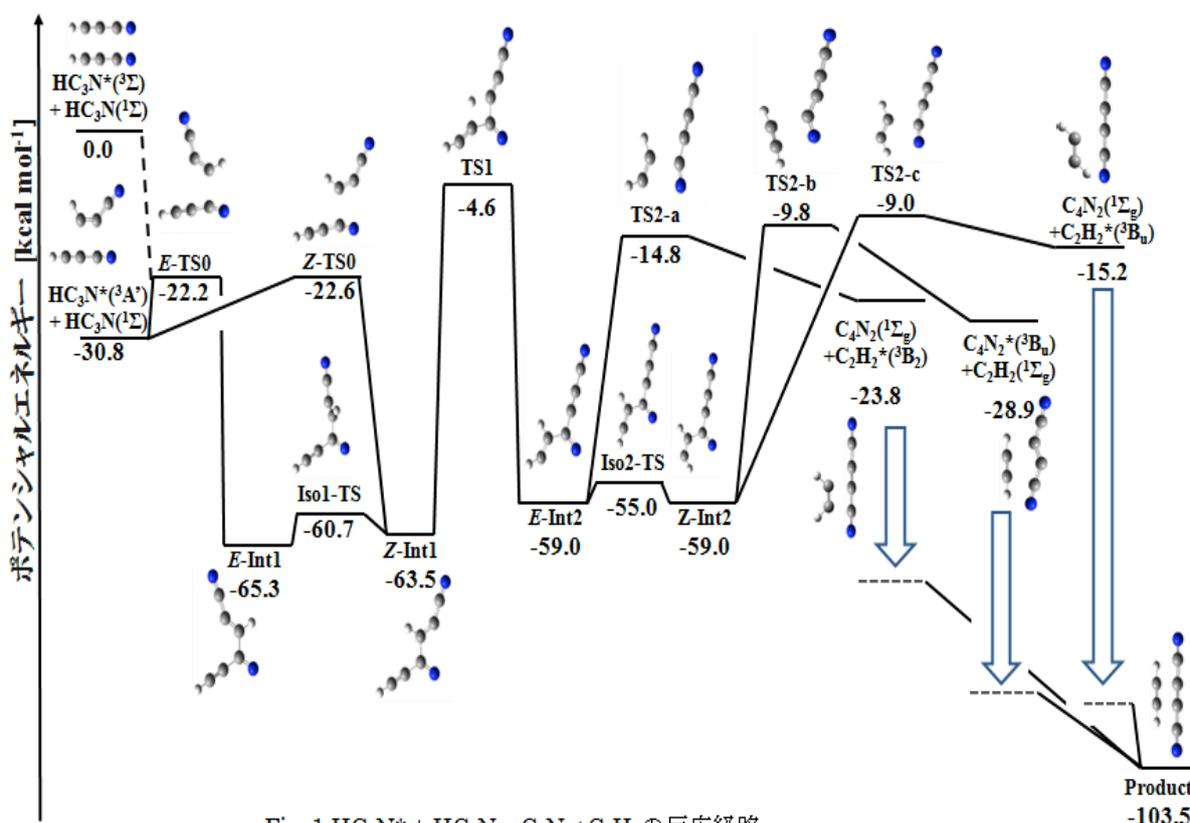


Fig. 1 $HC_3N^* + HC_3N \rightarrow C_4N_2 + C_2H_2$ の反応経路

【参考文献】

- 1) Sushil K. Atreya, *Planetary and Space Science*, **54**, 1177-1187 (2006)
- 2) K. Seki, *etc. J. Chem. Phys.*, **100**, 5349-5353 (1996)