

2P004

量子化学計算による 2-butyn-1-ol の熱分解反応機構

(上智大院*、東京理科大**) ○小川智史*、久世信彦*、國松亜利沙*、
荒木光典**

【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。実験より決定された振動基底状態および振動励起状態の回転定数 B 、 C の値から、生成物は 1,3-butadiyn-1-ol(HCCCOH)であると考えられる。^[1] 一方、量子化学計算によって求められたこの分子の MO から、 C_s 対称を保持した構造では熱的に反応が起こらないことが示された。^[2] 本研究では量子化学計算を用いて $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解における様々な反応経路を探し出し、Potential energy surfaces (PES)を作成することによって、この分子とその異性体の反応性を評価することを目的とした。



Fig.1 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$

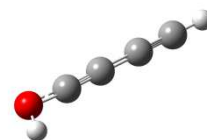


Fig.2 HCCCOH

【計算】

計算は Gaussian03 プログラムを用いた。反応物や生成物 (P)、反応中間体 (IM)、遷移状態 (TS) の構造最適化と IRC 計算は UHF/6-31G(d)、MP2/cc-pVTZ で行った。また、エネルギーは G3MP2 法によって求めた。 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ から H_2 が 1 分子脱離した 5 種の IM の異性体、さらに 1 分子脱離した 15 種の P の異性体、そして反応物である $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ を含めた計 21 種の分子について構造最適化し、エネルギーを求めた。また、TS の計算は上の計算で得られた $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ や IM、P の構造をもとに入力ファイルを作成し計算を行った。さらに、その TS の構造から IRC 計算を行い反応経路の評価を行った。以上の計算によって求められた構造をもとに、それぞれのエネルギーを G3MP2 法によって計算した。求められたエネルギーの関係を表にまとめ PES を作成し、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解についての反応性を評価した。

【結果と考察】

今回求めた PES (Fig.4) から HCCCOH (P7)が生成する経路は $\text{TS1} \rightarrow \text{IM1} \rightarrow \text{TS16} \rightarrow \text{P7}$ であることがわかった。また、最も安定な結果となった H_2CCCO (P8)は $\text{TS4} \rightarrow \text{IM5} \rightarrow \text{TS11} \rightarrow \text{P8}$ であることがわかった。しかし、TS11 は TS16 と比べるとエネルギーがかなり大きくなっているため、TS1 のエネルギーがより低くなれば

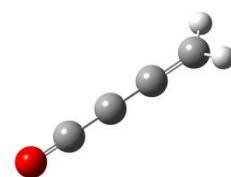


Fig.3 H_2CCCO

P7 を生成する反応が有利となる可能性がある。そのためには、TS1 を計算する際の初期構造を変化させ、よりエネルギーの低い遷移状態を探す必要がある。また、この反応経路以外にも、 $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ 同士による分子間反応や $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ からラジカルが生成される反応、生成されたラジカルと $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ との反応などが考えられる。今後は、今回のような H_2 が脱離する反応以外にも様々な反応経路を探索することが必要であると考えられる。

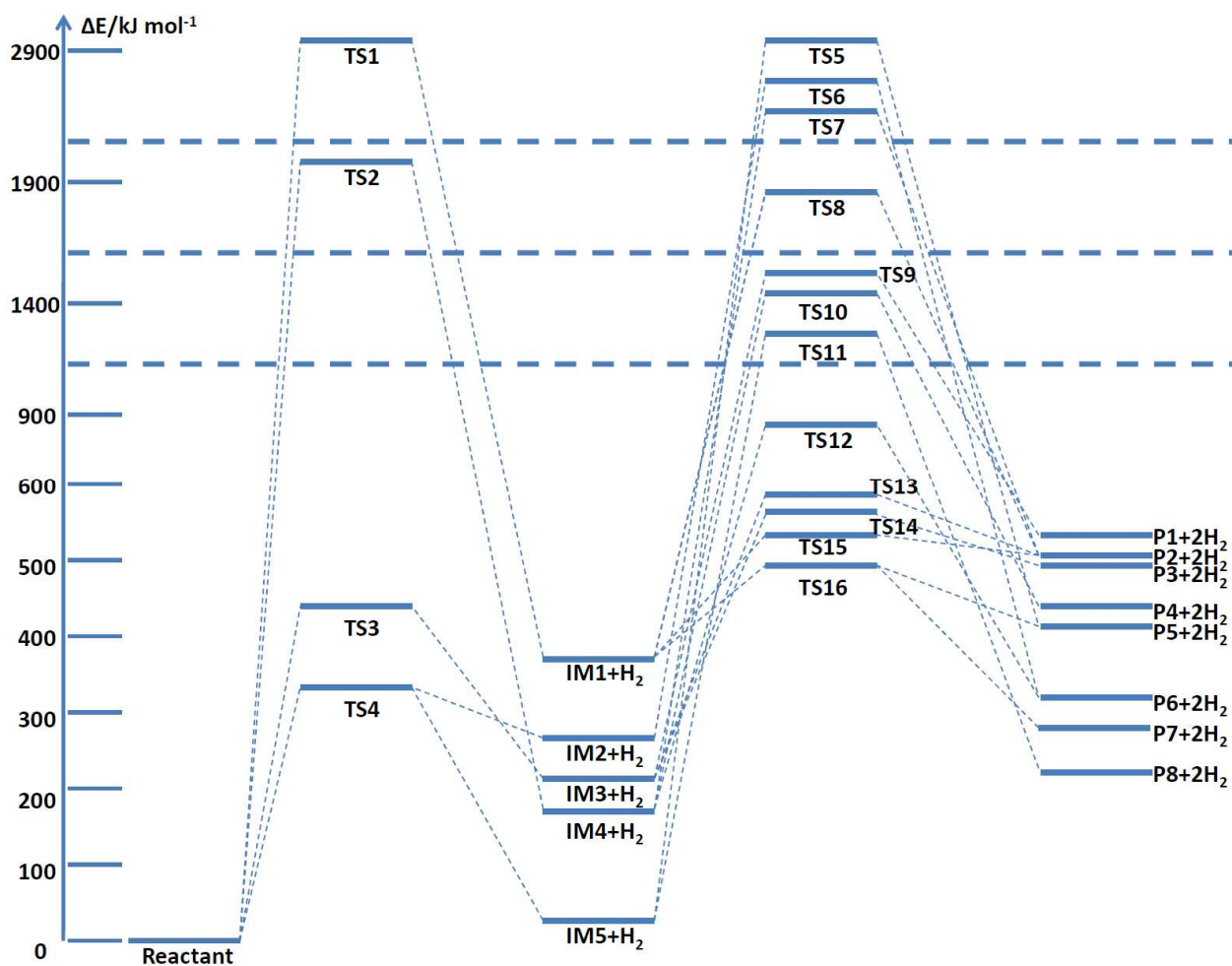


Fig.4 MP2/cc-pVTZ による $\text{CH}_3\text{CCCH}_2\text{OH}$ の熱分解反応の PES

【参考文献】

- [1] 國松、第 11 回分子分光研究会、広島、2011
- [2] 小川、PACIFICHEM2010、577、2010