

2P137

タイタン大気環境における励起状態ジアセチレンと基底状態プロピンの
反応に関する理論研究 - C₅H₄ および C₅H₃ の生成反応 -

(千葉工大院・工) ○縄田 大輔, 松澤 秀則

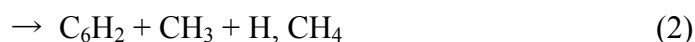
Theoretical Study on the Reaction of Metastable Diacetylene
with Ground State Propyne in Titan's Atmosphere

- Formation Reactions of C₅H₄ and C₅H₃ -

(Graduate School of Technology, Chiba Institute of Technology)

○Nawata Daisuke, Matsuzawa Hidenori

【序】タイタンは土星の持つ最大の衛星で、地表から 200~300km 地点に多様な有機化合物を含んだ厚いエアロゾルの層 (haze) が存在し、そこでは活発な光化学反応によって有機高分子が生成されている。Haze を構成する分子の中でも、特にジアセチレン(C₄H₂)は、紫外線を吸収することで反応性の高い励起状態となるため、polymer の前駆体として注目されている。1996 年、Frost ら¹⁾は準安定三重項状態ジアセチレン(C₄H₂*)がプロピン(CH₃CCH)と反応することで、C₇H₄, C₆H₂, C₅H₄, C₅H₃ が生成するという実験結果を報告した。



Frost らは実験結果より、これらの分子の生成反応として(1)~(4)式とその反応機構を提案したが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、収率が一番高く反応機構の複雑な(3)式と(4)式に焦点を当て、非経験的分子軌道法により C₅H₄ と C₅H₃ 生成反応の反応メカニズムを明らかにした。同時に熱力学的な考察も行い、タイタン大気環境(180K, 0,001atm)における反応の妥当性を検討したので報告する。

【計算方法】構造最適化で反応物と生成物、中間体(Int)と遷移状態(TS)の平衡構造を求め、反応経路を IRC 計算で確認した。また、零点振動を考慮したエネルギー値と熱力学的パラメーターは振動解析によって求めた。平衡構造の算出と IRC 計算は B3LYP/cc-pVDZ レベル、振動解析は CCSD/cc-pVDZ レベルで行った。

【結果および考察】C₅H₄ と C₅H₃ の主な生成経路を図 1 に示した。反応物の準安定三重項状態 C₄H₂*は最安定の ³B_u 状態を用い、相対エネルギーは C₄H₂* [³B_u] と CH₃CCH のエネルギーを基準にして算出した。C₅H₄ と C₅H₃ の生成経路は、C₄H₂*が CH₃CCH に、平行に近づくことで反応が開始する。このときに異なる方向から近づいた場合は、

C₇H₄ と C₆H₂ 生成経路の中間体を形成する。Int1 の形成に続いて、水素転移、回転異性化が起こった後、閉環して四員環を形成する。そして Int5 の四員環が開裂し、炭素鎖が回転することで Int6 となる。この Int6 において、cis-trans 異性化が起こった場合は C₅H₄ + C₂H₂ 生成経路(図 1 の赤で示した経路)へ、水素転移が起こった場合は C₅H₃ + C₂H₃ 生成経路(図 1 の青で示した経路)へ分岐することが分かった。また、反応経路途中にエネルギー障壁がほとんど無いため、反応物がもつエネルギーのみを利用して反応が進行すると示唆される。一方、生成物である C₅H₄ と C₅H₃ のエネルギー差が少ないにもかかわらず、Frost らの実験では C₅H₃ の収率が有意に低い。この原因は、C₅H₃ 生成経路の少なさに起因すると考えられる。C₅H₄ 生成反応は、図 1 に示した経路以外にもいくつかの反応経路が存在するが、C₅H₃ 生成反応は一つの経路しか見つからない。すなわち、反応経路の多寡が生成物の収率に影響を及ぼすと推察される。

タイタン大気環境(180K, 0.001atm)における、C₅H₄ および C₅H₃ 生成反応のエンタルピー変化(ΔH)はそれぞれ、-27.3kcal/mol, -25.9kcal/mol であり、両経路共に発熱反応であった。また、ギブズの自由エネルギー変化(ΔG)はそれぞれ、-27.2kcal/mol, -27.0kcal/mol であり、両経路共に自発的に反応が進行することが示唆される。

結論として、反応経路に大きなエネルギー障壁が無いこと、ΔH および ΔG の値より、発熱反応かつ自発的に反応が進行することから、タイタン大気中において C₅H₄ および C₅H₃ の生成は可能と考えられる。また、反応経路数の比較から、C₅H₄ は C₅H₃ よりも有利な反応と示唆される。

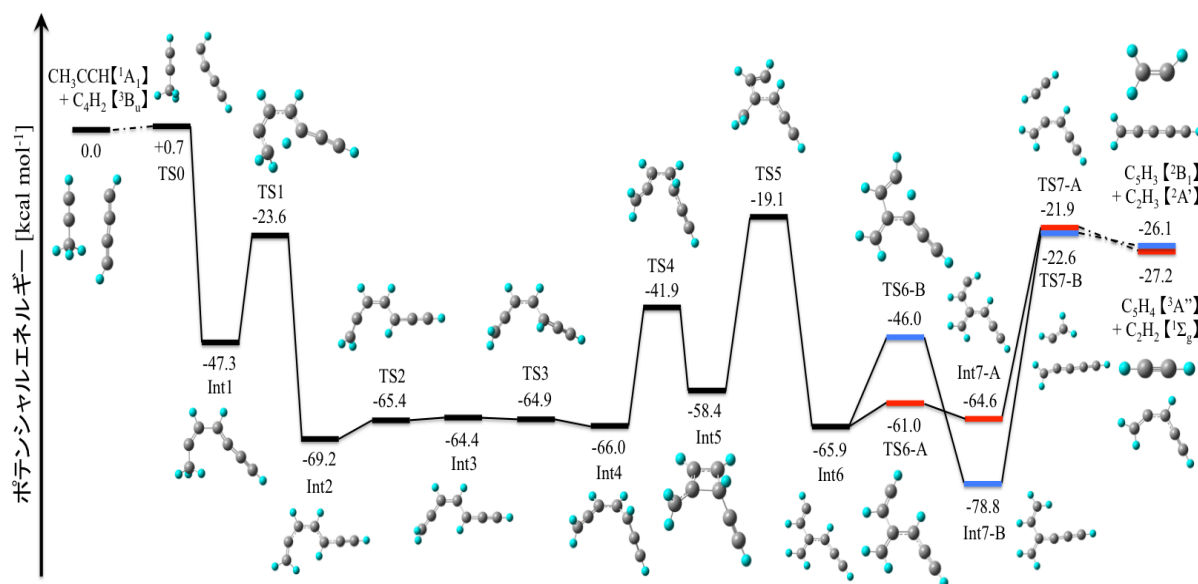


図 1. C₄H₂* と CH₃CCH からの C₅H₄ + C₂H₂ または C₅H₃ + C₂H₃ の生成経路

【参考文献】

- 1) Rex K. Frost et al. , *J. Am. Chem. Soc.* , **118**, pp4451-4461 (1996)