

CN + CH₂O 反応の反応選択性についての動力学研究

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○千葉幸枝 本田知大 高柳敏幸

Dynamics study of the selectivity in the CN + CH₂O reaction

(Saitama Univ.) ○Sachie Chiba Tomohiro Honda Toshiyuki Takayanagi

気相分子反応の反応経路について議論する際、ポテンシャルエネルギー曲面の一部の情報を切り出したエネルギーダイアグラムに基づいて論じられることが多い。一般に同一出発物質から複数の経路が考えられる場合、活性化エネルギーの最も小さな経路を介する生成物が選択されると予想されている。しかし、反応経路は必ずしも静的なポテンシャルエネルギーの高低によってのみ定まるわけではなく、分子の位置関係や動的な効果の影響を受ける。そのため、実際にその反応が起こるかどうか議論するためには反応動力学シミュレーションを行う必要がある。我々の研究室では、反応の入り口に活性化エネルギーを持たない経路が複数ある反応について反応動力学シミュレーションを行い、統計的な生成物の比と反応の分岐を決める要因について研究を行っている。

本研究では CN ラジカルと CH₂O の気相反応を取り上げる。CN ラジカルは星間空間や惑星大気中の反応で注目されている分子であり、CH₂O は星間空間でよく見つかる分子である。これらの原子の組み合わせから考えられ得る反応について化学反応経路自動探索プログラムを用いて全経路探索を行った[1-3]。現在は計算の途中だが、これまでに 800 以上の遷移状態と 200 以上の反応中間体が見つかった。

Fig.1 は CN ラジカルと CH₂O を出発物質とした場合に、反応の入り口に活性化エネルギーを持たない発熱反応について抜き出したエネルギーダイアグラムである。CN ラジカルの C または N が CH₂O の水素を直接引きぬく経路を出発物質の左側に、CN ラジカルの C が CH₂O の C に付加する経路を出発物質の右側に示している。付加反応が起これば出発物質より高いエネルギー障壁を持たずに生成物に至る経路が存在する。反応入り口のポテンシャル曲線を Fig.2 に示した。Fig.2 では出発物質を無限遠に離れた時のエネルギーを 0 kcal mol⁻¹ として相対エネルギーで示している。付加反応では一部エネルギーの高くなっている箇所があるが、0 kcal mol⁻¹ を下回っており、これらの反応は B3LYP/6-31G(d,p) レベルで反応の入り口に活性化エネルギーを持たない。Table 1 は CN ラジカルと CH₂O の重心の距離を約 5 Å 離れた場合の古典分子動力学法の結果である。初期エネルギーを与えずゼロ点振動を無視したものと、二分子が接近する並進モードに 0.03 kcal/mol 与えゼロ点振動を加味したものについて、B3LYP/6-31G(d,p) レベルで計算した。両者の結果に大きな違いは見られなかった。どちらも付加反応は起こらず、水素引き抜き反応だけが起こった。また水素引き抜き反応ではエネルギー的により不安定な HNC の方が多く生成した。この結果は初期配置に強く影響を受けていると考えている。詳細については当日発表する。

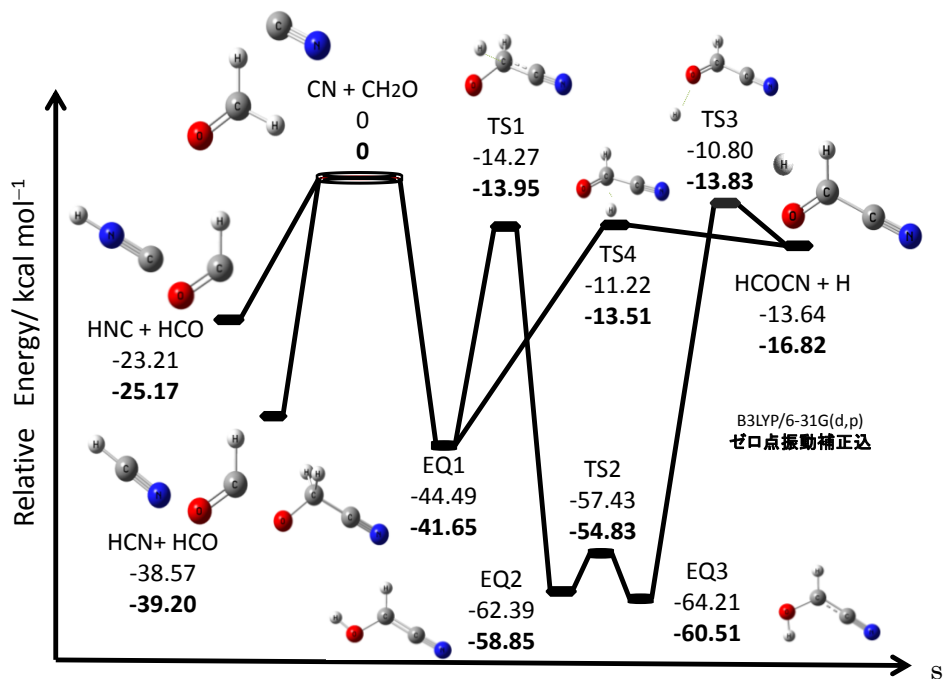


Fig.1 CN + CH₂O 反応のエネルギーダイアグラム

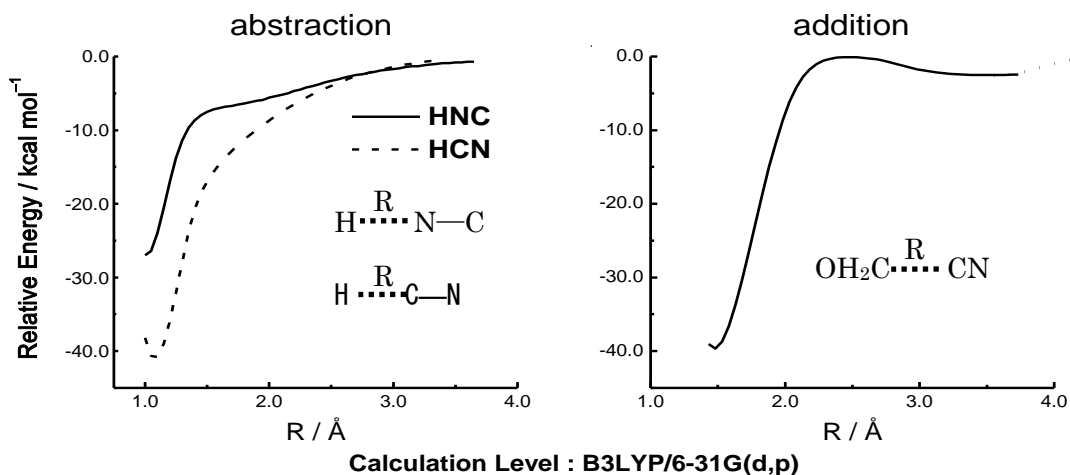


Fig.2 CN + CH₂O 反応のポテンシャル曲線

| ゼロ点振動の考慮 | 無し | 有り |
|----------|-----|-----|
| HCN 生成 | 47% | 40% |
| HNC 生成 | 53% | 60% |
| 付加反応 | 0% | 0% |

Table 1 CN + CH₂O 反応の古典分子動力学法の結果

[1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 277

[2] S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5742

[3] K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 8933