

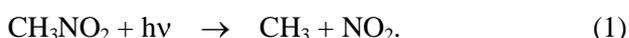
4P010

ニトロメタンの光解離：*ab initio* 計算による反応経路の探索

(京大・福井謙一記念センター[†], 北大・理[‡])

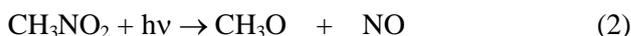
○伊勢川美穂[†], Liu Fengyi[†], 前田理[‡], 諸熊奎治[†]

【序】ニトロメタンはその物理的及び化学的特異性からロケットの推進燃料、レース燃料などとして実用されてきたが、それと同時に大気汚染に関与する物質でもある。その電子吸収スペクトルは二つのピークを示し、198 nm における強度の大きいものは NO₂ に局在化した $\pi^* \leftarrow \pi$ 、270 nm における強度の小さいものは $\pi^* \leftarrow n$ に起因する。これまで、実験、計算の両方面から数多くの研究がなされている。もっとも最近の実験研究においては^{a)}、質量スペクトルに基づいて、主生成物が methyl radical であることがわかっており、これより初期反応は、C-N 結合の解離であることがわかる。



ここで、NO₂ についてはその励起状態: NO₂ (¹B₂), NO₂ (¹B₁), NO₂ (¹A₂) が考慮される。

Methyl radical について多く得られる生成物は NO radical である。この生成にはいくつかの反応経路の関与が考えられる。CH₃NO₂ からのダイレクトな解離、



または、式(1)で得られた反応中間体が第二の光子を吸収し、さらに解離する可能性もあげられる。

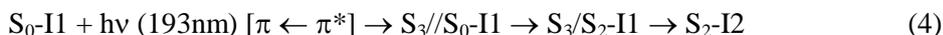


このほかの解離についてもいくつか反応機構の提案がなされているが、実験で提案されている反応機構は断片的であり、また理論計算の多くは熱的解離、すなわち基底状態のみ考慮されており(励起状態を含めた反応経路に関する研究は私たちの知る範囲では、Arenas ら^{b)}による一連の研究のみである)、紫外線照射により始まる、その大局的な反応機構は明らかになっていない。本研究の目的は、193 nm すなわち $\pi^* \leftarrow \pi$ 電子遷移から始まる励起状態間、及び励起状態—基底状態の conical intersections (CIs) を含めて光解離の過程を計算により明らかにすることである。

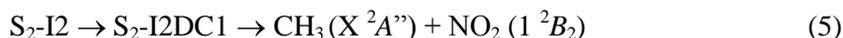
【計算】近年開発された、最小エネルギー構造(Min)や遷移状態をポテンシャル面の非調和下方歪みを追跡して系統的に求める Anharmonic downward distortion following (ADDF)法^{c)} 及び、分子もしくは原子のフラグメント間に人工的な力をかけ、起こり有る反応の予測とともに遷移状態を求める artificial force induced reaction (AFIR) 法^{d)}の双方を用いて dominant な生成物に対する反応経路を調べる。電子状態計算では、構造最適化には SA-CASSCF 法を用い、エネルギーは MS-CASPT2 法により動的電子相関を入れ、相対エネルギーの精度を向上させた。Active-space はニトロメタンの解離において特に重要な C-N、N-O 結合を記述するために full-valence に近い 14 electrons in 11 orbitals を基底関数 6-311++G** とともに使用した。

【結果】 SA5-CAS(14e, 11o)PT2/6-311++G**//SS-CAS(14e,11o)/6-31G*で計算された S₃ 垂直遷

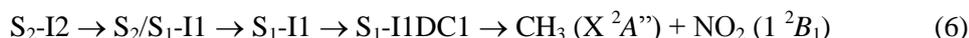
移エネルギーは、140.4 kcal/mol で最大の振動子強度を示す。また照射される 193 nm (148.1kcal/mol) の紫外線光は、 S_4 の垂直遷移エネルギーに達しない。よって、この光解離は主に S_3 Franck–Condon point から始まる。光励起した CH_3NO_2 (S_3) は初期過程としてまず、 S_3 と S_2 の CI を通り、 S_2 Min に位置する：



続いて、遷移状態を経て (反応障壁 (BH) = 33 kcal/mol), 主生成物である methyl radical を生成する：

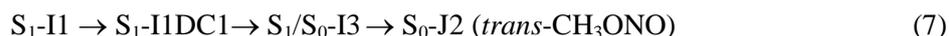


また、C-N 結合の解離は S_2 の Min から S_2/S_1 の CI を通り S_1 ポテンシャルエネルギー面 (BH = 26.6 kcal/mol) において起こる：

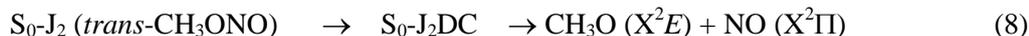


式(5)と(6)における反応障壁は、基底状態における CH_3NO_2 の global Min からの直接解離 ($CH_3(X^2A'') + NO_2(1^2A_1)$) エネルギー 57 kcal/mol より低く NO_2 の励起種が主な反応中間体となることが予測される。以上の反応については、先行する Arenas らの C_s 対称制限下での研究結果と(本研究では対称性制限を課していない)相対エネルギーを含めてほぼ一致した。

本研究で得られたエネルギー的に有利な、新たな反応経路は、



である。すなわち、式(6)において、 $S_2\text{-I2DC1}$ から $CH_3(X^2A'') + NO_2(1^2B_2)$ へ解離方向への IRC path 上に S_1/S_0 CI が存在し、 CH_3NO_2 の異性体である $trans\text{-}CH_3ONO$ へ位置する経路である。さらに $trans\text{-}CH_3ONO$ からの解離として、いくつかの異性化反応を経て解離へ向かう経路が得られたがその異性化反応の反応障壁は比較的高く、遷移状態を経た NO radical への解離が最も起こりやすいといえる、



また、式(7)に示す経路の存在で、よく知られている $S_0\text{-I1} \rightarrow S_0\text{-J2} (trans\text{-}CH_3ONO)$ の異性化反応の反応障壁 66.6 kcal/mol を超える必要なく NO radical への解離が可能である。これら一連の結果は、実験で得られる主要生成物を反応経路とともに説明している。

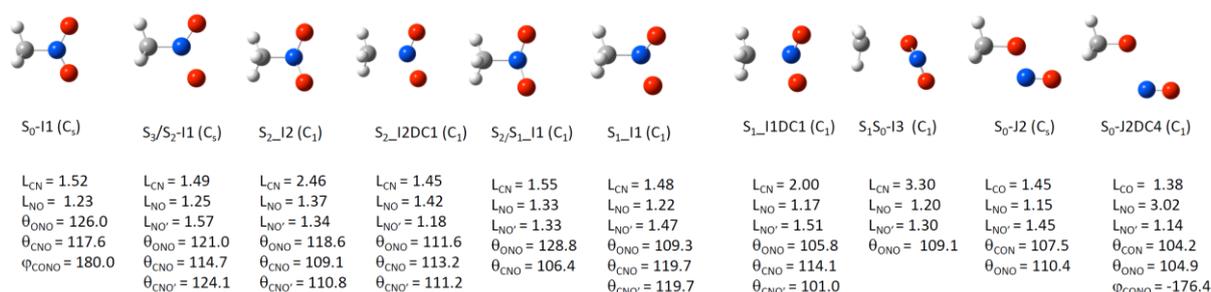


Fig 1 : Geometries on critical points shown in eqs. (4)-(8).

- a) Y. Q. Guo, A. Bhattacharya, E. R. Bernstein *J. Phys. Chem. A* **113**, 85 (2009).
 b) J. F. Arenas, J. C. Otero, D. Pelaez, J. Soto, *J. Chem. Phys.* **122**, 084324 (2005).
 c) S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5742 (2005).
 d) S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).