

1P95

***n*-アルカンと OH ラジカルの反応における Multistructural 効果**

(北大院総合化学¹, 北大院理²) ○住谷 陽輔¹, 前田 理², 武次 徹也²

Multistructural effects on the reaction between *n*-alkanes and OH radicals

(Hokkaido Univ.) ○Yosuke Sumiya, Satoshi Maeda, and Tetsuya Taketsugu

[研究背景]

近年、多数の立体配座を考慮した反応解析が注目されており、選択性・反応性の評価において重要であることが指摘されている^[1-3]。例えば、*n*-アルカンは狭いエネルギー範囲に多数の回転異性体を持ち、温度変化に伴ってそれらの安定性の順序が変化する。OH ラジカルによる H 原子の引き抜き反応では、OH ラジカルと *n*-アルカンの多数の異性体がそれぞれ異なる方向から反応するため、非常に多くの遷移状態 (TS) 構造が存在する。反応解析の信頼性を向上するには、全ての局所平衡構造と、それらを繋ぐ TS を求める必要がある。

本研究では、反応経路自動探索 (GRRM/SC-AFIR) 法^[4]により全ての反応物・生成物・中間体・TS からなる反応経路ネットワークを構築し、反応速度解析シミュレーションによって各異性体構造の分岐比を計算するコードを開発した。このコードは、多数の立体配座をもつ反応系の解析において特に有用であり、遷移状態理論に基づく速度解析シミュレーションによって反応性を予測することが可能である。

[計算手法]

単純かつ回転異性体を多く有する反応例として、*n*-アルカン (C1-C4) と OH ラジカルの反応を選んだ。反応経路ネットワークの構築には、GRRM/SC-AFIR 法を B3LYP/6-31G* レベルで用いた。次いで、得られた反応経路に対して B3LYP+D3^[5]/6-311++G(2d,p) レベルで再構造最適化を行った。得られた全素過程について反応速度定数を計算し、全ての速度式を連立して数値的に解くことによって各分子種の濃度の時間発展を追った。

[適用例]

図 1 に、*n*-ブタンが OH ラジカルと多様なコンフォメーションを持つ反応前クラスターを形成し、結合組み換えを経て解離していく反応経路のネットワークを示す。この反応では、14 個の反応前クラスターが見つかり、各構造に依存して第 1 級の炭素または第 2 級の炭素から水素が引き抜かれた。また、*n*-アルカン (C1-C4) の反応経路ネットワークは炭素鎖の伸長に伴い拡大した。このネットワークの効果 (Multistructural 効果) が反応速度解析に与える影響について調べるために、(a) 反応物の解離状態・*n*-アルカンと OH ラジカルが近づく際の TS・反応前クラスター・水素原子の引き抜きに関する TS・反応後クラスター・クラスターが解離する際の TS・生成物の解離状態のそれぞれ最安定な構造を 1 つずつ抜粋し、それらで構築された反応経路に対して速度式を立ててシミュレーションした結果と、(b) 全反応経路に対して速度式を立ててシミュレーションを行った結果を比較した。*n*-ブタンについて、1 ns までの時間発展シミュレーションの結果を図 2 に示す。図 2 では、(a) に比べて (b) の方が短い時間発展

で反応物の濃度がゼロになった。この結果は、Multistructural 効果が反応速度を増加させたことを示唆する。また、緑線・青線で書かれた二種類の生成物の生成比も(a)と(b)とで異なる値が得られた。以上より、立体配座を多数持つフレキシブルな分子の反応性を評価する際には、Multistructural 効果を考慮することが重要であると考えられる。Multistructural 効果についての考察は当日報告する。

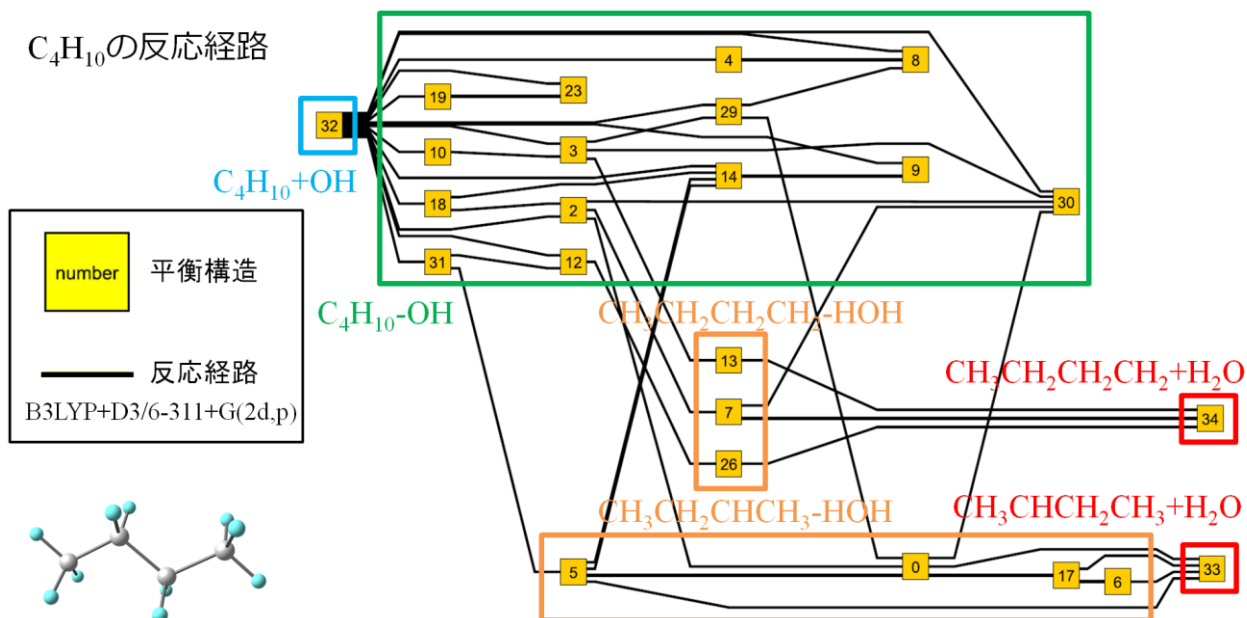


図 1. n -ブタン+OH ラジカルの反応経路ネットワーク

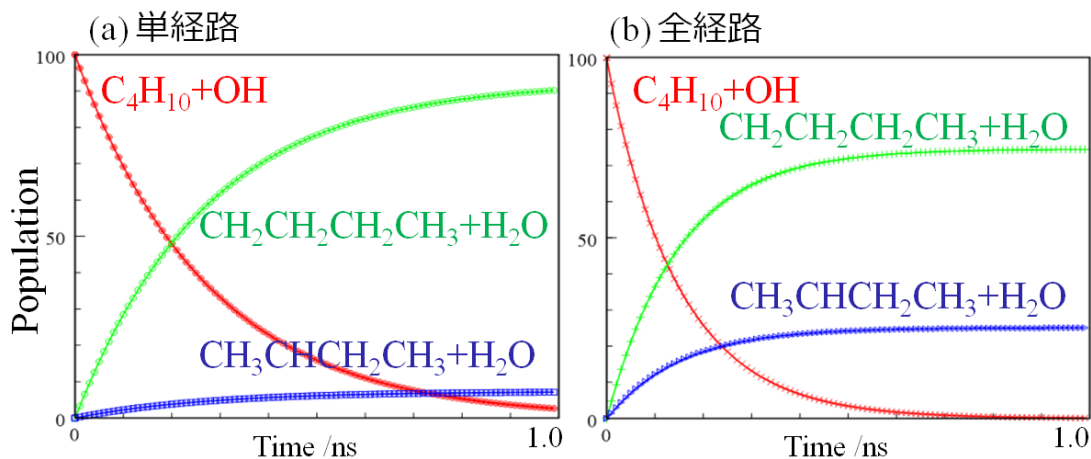


図 2. n -ブタン+OH ラジカルの速度解析シミュレーション

- [1] M. Hatanaka, S. Maeda and K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. 9, 2882 (2013).
- [2] P. Seal, E. Papajak and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. 3, 264 (2012).
- [3] P. Seal and D. G. Truhlar, J. Am. Chem. Soc. 136, 2786 (2014).
- [4] S. Maeda, T. Taketsugu and K. Morokuma, J. Comput. Chem. 35, 166 (2014).
- [5] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).