

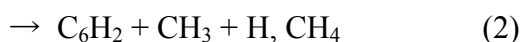
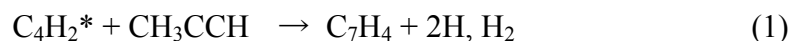
タイタン大気環境における励起状態ジアセチレンと
基底状態プロピンによる炭素鎖分子の生成反応に関する理論研究
(千葉工大院・工) ○縄田 大輔, 松澤 秀則

Theoretical study on formation reaction of carbon chain molecules by
metastable diacetylene with ground state propyne in titan's atmosphere

(Graduate School of Technology, Chiba Institute of Technology)

○Nawata Daisuke, Matsuzawa Hidenori

【序】土星の最大の衛星「タイタン」は、多様な有機化合物を含んだ厚いエアロゾルの層 (Haze) を持ち、そこではメタンの光解離を出発点とした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 を構成する分子の一つであるジアセチレン(C_4H_2)は紫外線励起によって効率的に poly-yne 種を生成するため、polymer の前駆体として注目されている。また、プロピン(CH_3CCH)もタイタン大気中で発見された分子の一つであり、1996 年、Frost ら¹⁾は励起三重項状態ジアセチレン($C_4H_2^*$)と CH_3CCH の反応によって、poly-yne 種を含む 4 種類の生成物(C_7H_4 , C_6H_2 , C_5H_4 , C_5H_3)が形成されるという実験結果を報告した。



Frost らは実験結果より、(1)~(4)式に対する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、非経験的分子軌道法によって、(1)~(4)式の生成反応の反応機構の詳細を明らかにした。同時に熱力学的な考察を行い、タイタン大気環境における、これらの反応の妥当性を検討したので報告する。

【計算方法】反応は全て三重項状態で進行すると仮定し、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。構造最適化と IRC 計算は B3LYP/cc-pVDZ レベルで行い、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の算出は CCSD/cc-pVDZ レベルで行った。

【結果および考察】反応物の構造と炭素の番号の振り分けを図 1 に、(1)~(4)式の反応経路を図 2 に示す。反応物の $C_4H_2^*$ は最安定の 3B_u 状態を用い、図 2 の相対エネルギーは $C_4H_2^*$ (3B_u) と CH_3CCH (1A_1) のエネルギーの和を基準にした。はじめに、反応開始時点の反応物の結合の違いにより、(1)式の経路と(2)式の経路、(3)式の経路の 3 つに分岐し、(4)式の経路は、(3)式の経路の途中から分岐することが分かった。(1)式の

経路(赤色)は、3番と4番の炭素が結合したあと、内部の二つの水素が順に脱離して $C_7H_4 + 2H$ を生成する。つぎに、(2)式の経路(青色)は2番と4番の炭素が結合したあと、 CH_3 の脱離と水素の脱離が順に起こり、 $C_6H_2 + CH_3 + H$ が生成する。最後に、(3)式の経路(緑色)は3番と7番の炭素が結合したあと、水素転移と回転異性化、四員環の形成および開裂反応を経て、(3)-Int6 を形成する。

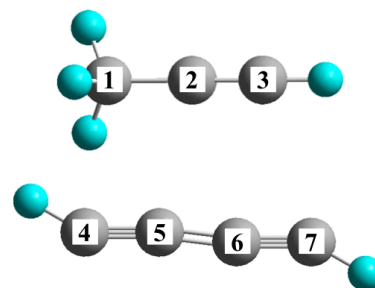


図 1. CH_3CCH と $C_4H_2^*$ の構造と炭素の番号

この中間体で異性化反応が起こった場合は、(3)式の生成

物である $C_5H_4 + C_2H_2$ を生成する。一方、(3)-Int6 で水素転移反応が起こった場合、(4)式の経路(橙色)に分岐し、 $C_5H_3 + C_2H_3$ を生成することが分かった。また、(1)~(3)式に共通な反応機構として異性化反応がある。これは、異性化反応を経由することで、解離に有利な分子軌道が形成されることに起因すると分かった。さらに、(4)式に関しても、水素転移反応が同様の役割を果たしていると示唆された。

タイタン大気環境(180K, 0.001atm)における、(1)~(4)式の ΔH はそれぞれ、+23.3、+17.1、-27.3、-25.9kcal/molであり、(1)式と(2)式は吸熱反応、(3)式と(4)式は発熱反応であった。また、 ΔG はそれぞれ、+20.3、+12.3、-27.2、-27.0kcal/molであり、(1)式と(2)式は自発的に反応しにくく、(3)式と(4)式は自発的に反応することが示唆された。

以上の結果より、タイタン大気中において、(3)式と(4)式の反応は可能であり、(3)式と(4)式による C_5H_4 および C_5H_3 生成反応は、(1)式と(2)式よりも有利と考えられる。

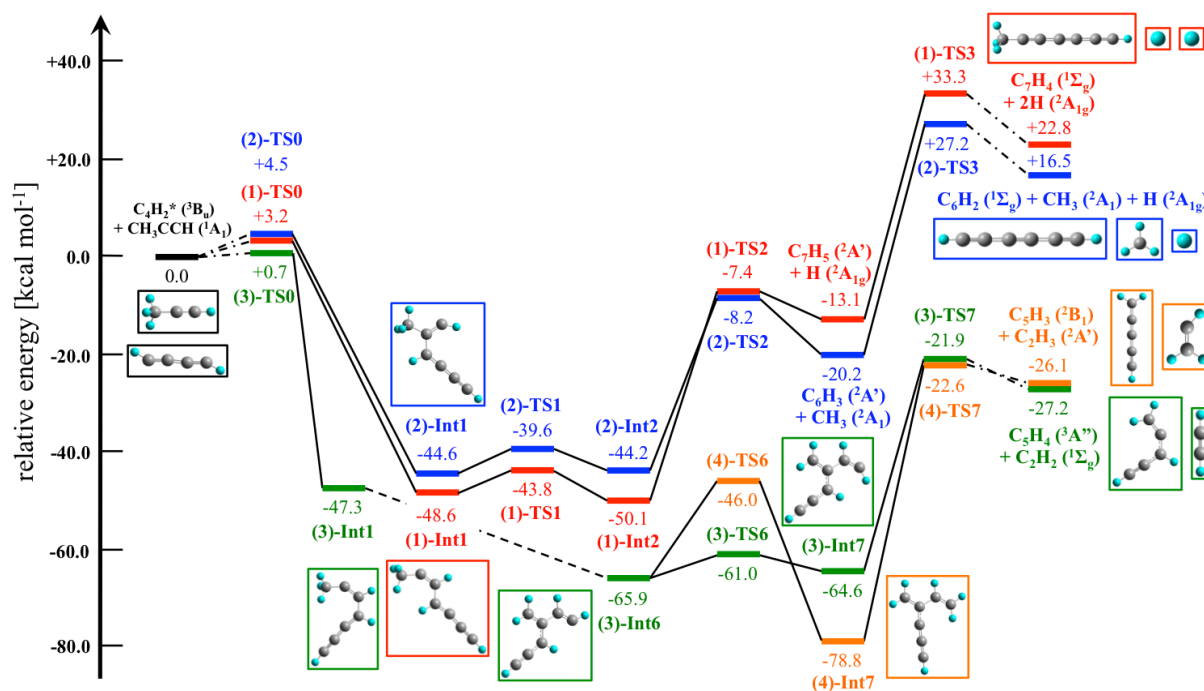


図 2. $C_4H_2^* + CH_3CCH$ による C_7H_4 (赤色)、 C_6H_2 (青色)、 C_5H_4 (緑色)、 C_5H_3 (橙色)の反応経路【参考文献】

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