# 分子軌道理論を用いた励起状態ジアセチレンと基底状態プロピンからの炭素鎖分子生成反応の解析

（千葉工大工）○永藤瑞生・縄田大輔・工藤翔慈・松澤秀則

Theoretical study on the formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene and ground state propyne based on the molecular orbital theory (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Mizuki Nagafuji, Daisuke Nawata, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa[1]

Formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene ($C_4H_2$*) and ground state propyne ($CH_3CCH$) occurs in the titan atmosphere. Frost *et al.* showed the formation of the $C_7H_4$ and other carbon chain molecules with the $C_4H_2$* + $CH_3CCH$ reaction. We investigated these reactions theoretically. Two hydrogen elimination processes with high reaction barrier are found in the formation of $C_7H_4$. In this study, the cause of the reaction barrier is explained with the molecular orbital theory. At first, two SOMOs are destabilized with the localization of the electron. After TS2, the orbital energies of two SOMOs become lower because one electron is localized in the H atom and another is localized carbon chain molecule. The orbital energy of HOMO-5 increases with the hydrogen elimination because the bonding character of H-C bond is kept in the reaction and the electrons are localized H-C bond.

*Keywords : molecular orbital theory, diacetylene, propyne, carbon chain molecule*

タイタン大気中では励起三重項ジアセチレン($C_4H_2$*)と基底状態プロピン($CH_3CCH$)から polyyne や enyne が生成すると考えられ、Frost らの実験では $C_7H_4$ など 4 種の炭素鎖分子の生成が確認された [1)]。当研究室では、この反応を理論的に解明しており、特に $C_7H_4$ の生成では、$C_7H_6$ の形成後、2 個の H 原子が順に脱離することがわかった。最初の H 脱離は中間体 2(INT2)から INT3 に至る過程で、反応障壁(TS2)は 40.9 kcal/mol である。本研究では、こうした反応障壁の原因を、軌道エネルギーと分子軌道の変化に注目して解明した。Fig.1 に軌道エネルギーの変化を示す。括弧内の値は INT2 を基準とする各軌道の相対エネルギー(kcal/mol)を示す。SOMO-1 は B 点で構造変化により(CC)-H の反結合性軌道が形成され、電子雲が左側の $C_4$ 鎖に局在して不安定になる。SOMO-2 では構造変化により TS2 までに(CC)-H の反結合性軌道が形成され、その後、H 原子に電子が移動して安定化する。そして、HOMO-5 は(CC)-H の結合性軌道を形成したまま構造が変化し、TS2 以降も電子が(CC)-H に分布したまま H が脱離して不安定化する。したがって TS2 の反応障壁は、HOMO-5 のエネルギーが高くなることが要因の１つと推察される。

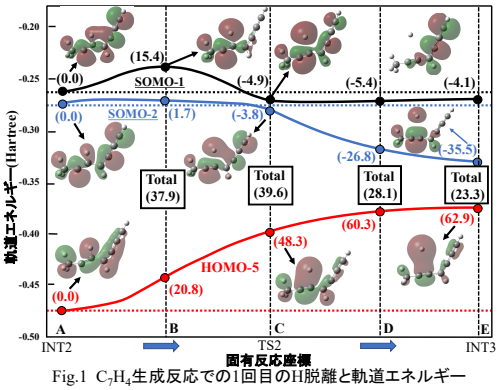

Fig.1 $C_7H_4$生成反応での1回目のH脱離と軌道エネルギー

1)R. K. Frost, *et al*. J. Am. Chem. Soc . **1996** , 118 , 4451-4461

© The Chemical Society of Japan