

GRRM を用いたメチルアミンと OH ラジカルの化学反応計算

○古濱 彩子¹, 白石 寛明¹, 今村 隆史¹, 前田 理², 武次 徹也²

¹(独)国立環境研究所, ²北大院理

【はじめに】アミンと OH との反応では、実験で得られた反応速度定数を説明するために、量子化学計算による研究結果が報告されつつある[1,2]。これらの量子化学計算で得られた反応速度定数は、実験から提案されたメチルアミンの水素引き抜き反応(1)および(2)を再現するような遷移状態(TS)構造を求めたうえで算出されている。ただし、文献[1]では BHandHLYP/6-311++G(2d,2p)、文献[2]では CCSD/6-31G(d) レベルで TS 構造を計算しており、反応(2)の TS 構造に違いが存在することに対する議論は無い。



本発表では、GRRM 法[3]および AFIR 法[4]を用いたメチルアミンと OH との反応機構及び安定構造の解明、および *ab initio* 高精度計算による検証を目的とする。

【計算方法】AFIR 法と GRRM プログラムの TS 最適化(SADDLE, 2PSHS)のオプションを用いて、B3LYP/6-31G レベルでメチルアミンと OH の反応の反応経路探索を行った。更に IRC 計算により、遷移状態につながる反応物と生成物の構造を確認した。次に、得られた TS と IRC をより信頼性の高い BHandHLYP/aug-cc-pVDZ レベルで再検証した。なお、前回の発表で、反応予測のための構造探索計算には BHandHLYP/aug-cc-pVDZ が適切なことを報告している[5]。更に BHandHLYP で求めた反応経路の信頼性を検証するため、CCSD/aug-cc-pVDZ レベルで BHandHLYP の IRC 計算に沿ったエネルギー計算を行い、更に CCSD/aug-cc-pVDZ レベルでの構造最適化計算を実施した。

【結果・考察】BHandHLYP/aug-cc-pVDZ を用いて得られた反応経路のうち、(1)と(2)に相当するエネルギーダイアグラム (図 1、2) から、反応(2)よりも反応(1)の方が反応障壁は低く、エネルギー的に安定な構造になることが示された。反応の傾向は文献[2]と定性的に一致するが、反応(2)の TS は文献[1]に類似した構造になった。CCSD/aug-cc-pVDZ レベルでの結果については当日議論する。

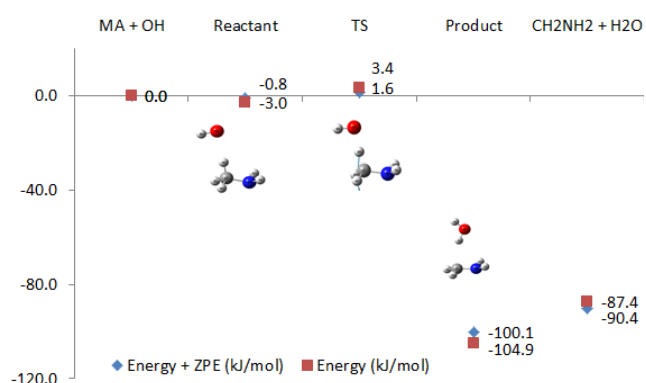


図 1 炭素側の水素引き抜き反応(1)

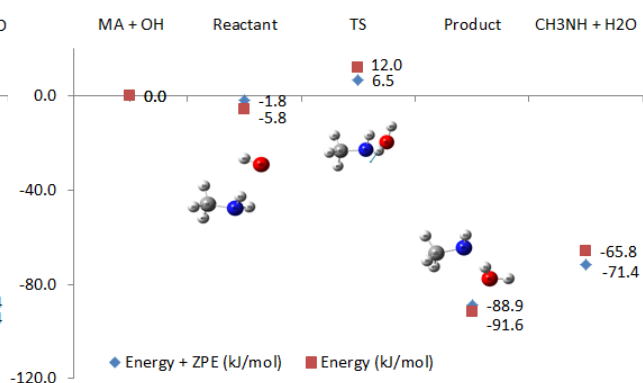


図 2 窒素側の水素引き抜き反応(2)

References:

- [1] A. Galano, J.R., Alvarez-Idaboy, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 322-327.
- [2] W. Tian, W. Wang, Y. Zhang, W. Wang, *Int. J. Quant. Chem.* **2009**, *109*, 1566-1575.
- [3] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *384*, 277-282.; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 5742-5753.; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 8933-8941.; S. Maeda, K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *404*, 95-99.
- [4] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335-2345.
- [5] 古濱、白石、今村、武次「アミンと O₃ または OH との複合体の構造予測」第 15 回理論化学討論会, 2P07, 2012 年 5 月仙台