

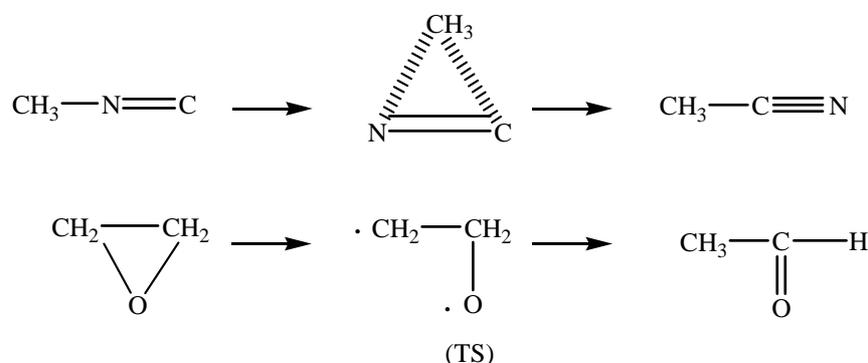
# イソニトリルおよびエチレンオキシドの異性化反応の障壁エネルギーの計算

広上俊一

富山医科薬科大学 医学部 化学

## 【はじめに】

メチルイソニトリルおよびエチレンオキシド分子の熱異性化反応の遷移状態の活性化エネルギーを計算し実験値と比較した。



【方法】計算については Gaussian98 プログラムを用い、MP2, MP4, QCISD, CCSD(T) 法について、解析的および数値計算法による最適化法を使用した。

【結果】分子構造、異性体間のエネルギー差および分子振動エネルギーの計算結果の詳細については発表当日報告する。メチルイソニトリルからアセトニトリル、エチレンオキシドからアセトアルデヒドへの零点エネルギーを補正した活性化エネルギーと実験結果を表 1 に示す。エチレンオキシドからアセトアルデヒドへの活性化エネルギーは計算方法に大きく依存する。これは、遷移状態と考えられる一重項ピラジカルのエネルギーが電子相関エネルギーに大きく依存しているためと考えられる。

表 1. 異性化反応の反応障壁エネルギー

	TS ( kcal/mol)			
	CH <sub>3</sub> NC-CH <sub>3</sub> CN		c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-CH <sub>3</sub> CHO	
	QCISD	CCSD(T)	QCISD	CCSD(T)
6-311G(d,p)	41.4	39.9	56.5	49.6
Aug-cc-pVDZ	40.4	39.0	50.4	47.5
cc-pVTZ	41.3	39.8	57.6	52.6
Aug-cc-pVTZ	40.9	39.4		
Experiment		38.4		57