

RO+O₂ 反応速度定数における活性化エネルギーの理論化学的研究

瀬戸口修、佐藤優 (産業技術総合研究所)

緒言：アルコキシラジカルは炭化水素等の大気中酸化過程で生成する中間体であり、酸素分子との反応、熱分解反応などによって消滅する。このうち酸素分子との反応の速度定数について、次の二つの Structure-activity relationship(SAR)が知られている[1]。

1) $k=6.0 \times 10^{-14} \exp(-550/T)$ (Primary alkoxy), $k=1.5 \times 10^{-14} \exp(-200/T)$ (Secondary alkoxy)

2) $k=4.0 \times 10^{-19} \times n \times \exp(-0.28\Delta H)$ at 298K

ここで、 n は引き抜かれ得る水素原子の数、 ΔH は反応のエンタルピー変化である。

しかしながら、最近セカンダリアルコキシラジカルである 2-C₄H₉O 及び 3-C₅H₁₁O と酸素分子の反応は負の活性化エネルギーをもつことが報告され速度定数の温度依存性は 1)式では説明できないことが明らかにされている。また 298K における速度定数である 2)式は反応のエンタルピー変化に依存するという Hammond 則に基礎を置いているが、最近再測定された C₂H₅O と *n*-C₃H₇O の速度定数の実験値を用いるとエンタルピー変化と活性化エネルギーの相関は決して良くないことがわかってきた。本研究では、活性化エネルギーを反応物及び生成物の分子性質から予測することを目的に、C1~C5 アルコキシラジカルと酸素分子のエネルギー障壁をゼロ次のイオン性カーブクロッシングモデルから見積もり検討を行った。

計算：反応物及び生成物の分子性質 (イオン化エネルギー、電子親和力、反応エンタルピー) を G3X 理論レベルで、ポテンシャルエネルギー曲面は G2M レベルで求めた。電子状態構造計算には Gaussian98、Molpro2000 を用いた。

結果：RO+O₂ 反応速度定数の活性化エネルギーと

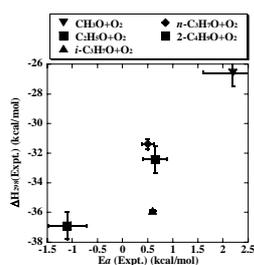


Fig.1 Experimental activation energy vs. experimental enthalpy change

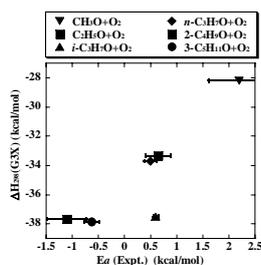


Fig.2 Experimental activation energy vs. calculated enthalpy change

298K でのエンタルピー変化を図 1、2 に示す。

図 1 が実験的なエンタルピー変化、図 2 が G3X 理論レベルでの計算値である。両図ともに *i*-C₃H₇O において線形の相関からの明らかなずれが見られる。同じ C3 アルコキシラジカルである *i*-C₃H₇O と *n*-C₃H₇O の反応の実験活性化エネルギーがほぼ同程度の値をとるという事実

を、エンタルピー変化、もしくは C-H 結合エネルギーの大小関係からは説明できないことを示している。基底状態表面とイオン性表面間のゼロ次のイオン性カーブクロッシングモデルによって求めたクロッシングハイトと活性化エネルギーの関係に良い相関があることを当日示す。さらに、このようにして求めたクロッシングハイトが反応のポテンシャルエネルギー曲面から変分的に求めたエネルギー障壁 [2] と良く一致することが明らかになった。参考文献：[1] Atkinson, R.; Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Hampson, Jr.R.F.; Kerr J.A.; Rossi, M.J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1997**, 26, 215. [2] Setokuchi, O.; Sato, M. *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 8124.