

カルボニルフルオリド  $\text{CF}_2\text{O}$  の気相加水分解反応の反応機構：

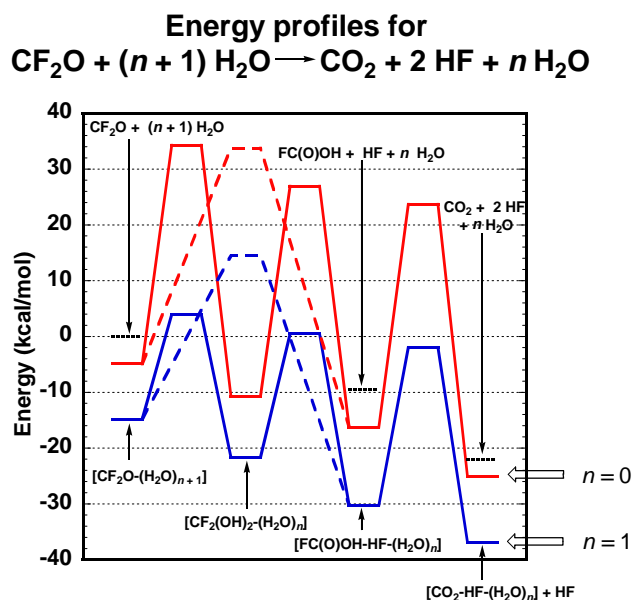
## 分子軌道計算による解析

内丸忠文、杉江正昭、都築誠二、関屋 章  
産業技術総合研究所（〒305-8568 茨城県つくば市梅園）

【緒言】カルボニルフルオリド  $\text{CF}_2\text{O}$  は、HCFC や HFC などの大気中分解生成物であり、その環境動態を把握することは大気化学の観点から重要である。 $\text{CF}_2\text{O}$  の大気環境下における主要な除去過程であると考えられる加水分解反応については、既に計算化学的な解析の結果が報告されている[1,2]。しかしながら、いずれの解析においても1個の水分子が関与する機構のみしか考慮されていない。本研究では、複数の水分子が関与する可能性をも含め、 $\text{CF}_2\text{O}$  の気相加水分解の機構について計算化学的な観点から検討を加えた。

【計算方法】加水分解反応に係わるポテンシャルエネルギー面上の定常点について、MP2/6-311G(d,p)計算による構造最適化を行った。さらに幾つかの定常点について、高精度計算によるエネルギー評価を行った。

【結果と考察】 $\text{CF}_2\text{O}$  の加水分解反応  $\text{CF}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HF}$  に含まれる素反応過程として、(1)  $\text{CF}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CF}_2(\text{OH})_2$ 、(2)  $\text{CF}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FC}(\text{O})\text{OH} + \text{HF}$ 、(3)  $\text{CF}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FC}(\text{O})\text{OH} + \text{HF}$ 、および(4)  $\text{FC}(\text{O})\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HF}$  の4つの素反応経路が、ポテンシャルエネルギー面上に見出された。この4つの素反応過程のいずれにおいても、触媒的な役割を演じる水分子の関与を想定することができ、触媒的な水分子の関与は反応の活性化エネルギーを著しく低下させることが示された。下図に示すように、触媒的な役割を演じる水分子の関与の有無によって、反応のポテンシャルエネルギープロファイルは大きく異なる。この結果は、通常の大気環境下における加水分解機構を考える際に、複数の水分子が関与する機構を考慮に入れる必要があることを示唆する。



**Figure:** Schematic representations of the MP2/cc-pVTZ potential energy profiles for the hydrolysis of  $\text{CF}_2\text{O}$  in the presence ( $n = 1$ ) and absence ( $n = 0$ ) of an additional  $\text{H}_2\text{O}$  molecule.

【参考文献】 [1] Francisco, J. S. *J. Atoms. Chem.* **1993**, *13*, 285-292; [2] Zachariah, M. R. et al., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12512-12519.