

1P14 NO₃ラジカルに対する含フッ素エーテル類の反応速度予測:

計算化学的手法による試み

(産総研、旭硝子(株)) 内丸忠文、陳 亮、徳橋和明、関屋 章、岡本秀一

【緒言】

塩素原子を含まない含フッ素エーテル類(ヒドロフルオロエーテル; hydrofluoroethers, HFEs)は、成層圏オゾン層の破壊をひきおこす心配がなく、クロロフルオロカーボン(CFCs)やヒドロクロロフルオロカーボン(HCFCs)の代替候補化合物として有力視されている。しかし、HFEs に関しても、その温暖化効果や VOCs(揮発性有機化合物; volatile organic compounds)としての環境影響については、的確な評価がもとめられる。したがって、大気寿命や分解過程など、HFEs の環境動態をあきらかにすることが必要とされる。大気中反応活性種として最も重要なOHラジカルによるHFEsの分解過程については、実験的手法や計算化学的手法による比較的多数の解析結果が報告されている。一方、OHラジカルに次いで重要な大気中反応活性種であるNO₃ラジカルとHFEsの反応に関しては、報告例がほとんどない。そこで、我々はNO₃ラジカルとHFEsの反応速度をあきらかにすべく、解析に着手した。本発表では、NO₃ラジカルによるHFEs分子からの水素引き抜き反応の反応速度定数について、遷移状態理論に基づく予測の試みを中心に報告をおこなう。

【計算方法】

反応速度定数の計算値の信頼度を確かめるべく、NO₃ラジカルによるC-H結合の水素引き抜き反応(R1)の速度定数が、実験的に測定されている化合物、ならびにHFE化合物2つ(表1)を選び、解析をおこなった。



反応のポテンシャルエネルギー面を、基底関数 6-311G(d,p)をもちいて密度汎関数 BHandHLYP 法で精査し、反応経路上の定常点の構造を最適化した。定常点のエネルギー評価には、ONIOM 法[1]をもちいた。ONIOM 法の階層は、反応中心(R2)の第1階層、反応中心に隣接する原子までを含む第2階層、反応系全体を含む第3階層の3つの階層からなる。それぞれの階層にもちいた計算レベルは、CCSD(T)/6-311++G(2df,2p)、QCISD/6-311G(d,p)、QCISD/6-311Gである。また、水素引き抜き反応におけるトンネル効果のみつもりには、Eckart 法[2]を適用した。



【結果と考察】

表1に、上記の計算手法により算出されたNO₃ラジカルによる水素引き抜き反応の298 Kにおける反応速度定数、ならびに実験値を示す。NO₃ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数の実験値報告例は、炭化水素、CH₃OH、CH₃OCH₃などに限られているが、対応するOHラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数にくらべると、3~4桁小さい。すなわち、NO₃ラジカルの場合、水素引き抜き反応の298 Kにおける速度定数の実験値は、cm³ molecule⁻¹ s⁻¹単位で、-16乗のオーダー、もしくはそれ以下である。今回の計算値は、実験

値をほぼ再現するものであり、CH₃OH の場合のみ、計算値と実験値のずれがやや大きいですが、それ以外では、計算値と実験値のずれは、おおむね1桁以内におさまる。

今回、2つのHFE化合物、CF₃CH₂OCH₂CF₃とCF₃CH₂OCF₂CHF₂について、NO₃ラジカルに対する速度定数の予測を試みた。ONIOM法による遷移状態理論では、これら2つのHFE化合物のNO₃ラジカルによる水素引き抜き反応の反応速度定数は、それぞれ-19乗、-22乗のオーダーと予測された(表1)。また、NO₃ラジカルによる水素引き抜き反応について、298 Kにおける水素原子1個あたりの速度定数と結合の開裂エネルギー (D_{C-H})の間に、相関式が提唱されている[3]。この相関式に基づいて、2つのHFE化合物のNO₃ラジカルに対する反応速度定数を算出すると、速度定数予測値はそれぞれ-17乗、-18乗のオーダーであった(表1)。これらHFE化合物のOHラジカルに対する速度定数の実験値は、それぞれ 1.63×10^{-13} 、 9.64×10^{-15} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹と報告されている[4]。ONIOM法による遷移状態理論に基づく予測、相関式に基づく予測、いずれにおいても、これらHFE化合物のNO₃ラジカルに対する反応の速度定数は、OHラジカルに対する反応速度定数にくらべて3桁以上小さいものと予想されるが、今後、NO₃ラジカルに対する速度定数予測値の信頼度の向上にむけて、さらに検討を重ねる予定である。

Table 1. Estimates for the rate constants (at 298 K in cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) for hydrogen abstraction by the NO₃ radical

		Calculated values	Experimental value (Ref [5])	Estimates using D_{C-H} values
CH ₄		2.57×10^{-19}	$<1 \times 10^{-18}$	3.23×10^{-19}
C ₂ H ₆		5.73×10^{-18}	$<1 \times 10^{-17}$	5.30×10^{-18}
(CH ₃) ₃ CH	CH site	2.00×10^{-17}		1.14×10^{-17}
	CH ₃ site	1.45×10^{-16}		9.39×10^{-18}
	total	1.65×10^{-16}	9.9×10^{-17}	2.08×10^{-17}
HCCl ₃		1.02×10^{-17}		3.12×10^{-17}
CH ₃ OH		8.56×10^{-18}	1.3×10^{-16}	2.82×10^{-17}
CH ₃ OCH ₃		8.64×10^{-17} ^a	2.6×10^{-16} ^a	5.52×10^{-17}
CF ₃ CH ₂ OCH ₂ CF ₃		1.96×10^{-19}		2.45×10^{-17}
CF ₃ CH ₂ OCF ₂ CHF ₂	CHF ₂ site	2.18×10^{-22}		4.06×10^{-19}
	CH ₂ site	2.22×10^{-22}		1.98×10^{-18}
	total	4.39×10^{-22}		2.39×10^{-18}

^a rate constant value at 295 K

参考文献

- [1] S. Dapprich et al., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 461-462, 1-21 (1999).
- [2] H. S. Johnston, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 532-533.
- [3] R. P. Wayne et al., *Atmospheric Environment* 25A, 1-203 (1991).
- [4] http://www.aist.go.jp/RIODB/FCD/index_jp.html
- [5] R. Atkinson, J. Arey, *Chem. Phys.* 103, 4605-4638. etc.