

1. はじめに

クロロフルオロカーボン(CFC)は優れた特性を持つので、冷媒、発泡剤、洗浄剤などの用途で広く用いられてきた。しかし、近年オゾン層を破壊したり、地球の温暖化を招来する原因であることが明らかになるとともに、その代替となる物質の開発が強く望まれている。

代替物の開発にあたってはオゾン破壊係数(ODP)や地球温暖化係数(GWP)などの地球規模の環境影響を考慮する必要があるが、その基礎となる重要な物理量として大気寿命がある。大気中に放出された化学物質の寿命は多くの場合、対流圏のヒドロキシルラジカル(OH)との反応によって決まると考えて差し支えない。ヒドロキシルラジカルとの反応速度を理論的に推定することは代替物の開発に重要なのである。

われわれは分子量が200あるいはそれ以上の分子にも適用可能な経済的な推算法を提案してきた。今回プロパンのフッ素化物3種に適用して推算法の妥当性を検証した。

2. 反応速度の推算法

われわれの提唱する推算法は遷移状態理論と分子軌道法に基づいたもので、その骨子は次の3点に集約される。

- 1) 分子と遷移状態の構造、振動数などを6-31G**/MP2で計算する。
- 2) 1)で最適化された構造で、エネルギーをMP-SAC2で求める。ただしMP-SAC2の F_2 パラメータは0.865とする。
- 3) 1)で得られた構造、振動数、2)で得られた活性化エネルギーなどを、遷移状態理論の2分子反応の式に代入して反応速度定数を計算する。

OHによる脱水素反応は典型的な2分子反応であり、温度 T での反応速度は次式で表せる。

$$k(T) = \gamma \frac{kT}{h} \left(\frac{Q^\ddagger}{Q_{RH} Q_{OH}} \right) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$$

ここで Q_{RH} 、 Q_{OH} 、 Q^\ddagger は反応原系および遷移状態の分配関数、 E_0 は熱平均の活性化エネルギーである。

γ はトンネル効果による補正を表し、本研究ではWignerの式[1]で見積もった。これらの物理量は分子軌道法計算で得られる構造や振動数に基づいて計算される。

すべての*ab initio*分子軌道計算は産総研のIBM RS6000 SP2システム上のGaussian 98を用いて行った。また振動数に対しては0.94の補正を施した。MP-SAC2計算では全電子エネルギーはHartree-Fock計算とMP2計算で得られるエネルギーを次式で外挿することによって得られる[2]。

$$E_{MP-SAC2} = E_{HF} + \frac{E_{MP2} - E_{HF}}{F_2}$$

ここでスケール因子 F_2 は0.865とした。

メタン、エタンおよびそのフッ素化物13種についてこの方法で計算した反応速度定数は実測値をよく再現することが分かった。

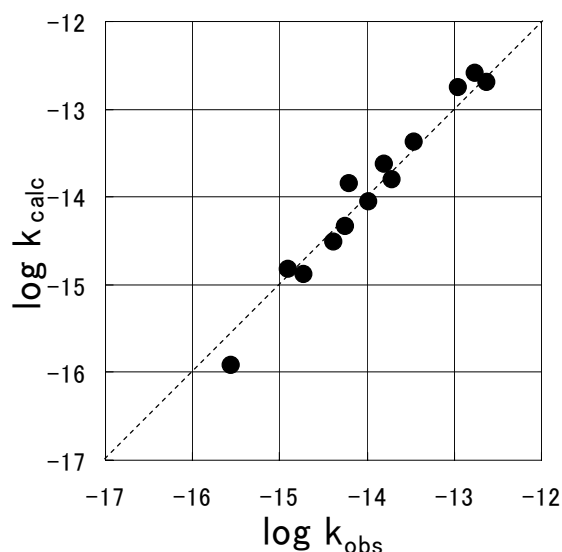


図1 メタン、エタンおよびそのフッ素化物とOHとの反応速度

3. フッ素化プロパン(CF₃CHF₂CF₃, CF₃CF₂CH₂F, CF₃CHFCHF₂)の反応速度

本推算法がより分子量の大きな分子についても有効かを検証する目的で、3種のフッ素化プロパン(CF₃CHF₂CF₃, CF₃CF₂CH₂F, CF₃CHFCHF₂)に本

*m.sugie@aist.go.jp

推算法を適用してみた。

CF₃CHF₂CF₃

CF₃CHF₂CF₃の場合図2に示したように、3種類の遷移状態が見つかった。さらにこの構造におけるMP-SAC2 エネルギーを計算した。MP2法で計算した構造、振動数とMP-SAC2法で計算したエネルギーを用いて反応速度定数を計算すると、298Kでの反応速度定数はTS1,TS2,TS3に対してそれぞれ0.170、0.0903、0.148となり、合計0.408となった。(反応速度定数の単位は10⁻¹⁴ cm³molecule⁻¹s⁻¹とする。) この値は実測値[3] 0.17よりやや大きく k_{calc}/k_{obs}=2.4である。

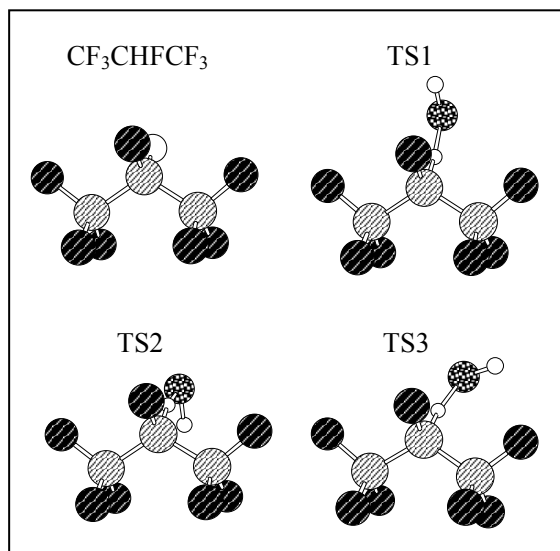


図2 CF₃CHF₂CF₃と遷移状態の構造

CF₃CF₂CH₂F

CF₃CF₂CH₂Fの場合図3に示したように、エネルギーの近接した2つの異性体が存在する。aのエネルギーはbより0.0016 au高いので、298Kでの両者の存在比はa:b=0.092:1程度である。a異性体では2つの遷移状態、b異性体では3つの遷移状態が見出された。反応速度定数(298K)を求めるとa、bに対し0.758、0.397と計算された。両者の存在比を考慮して平均値を求めると0.427となる。一方実測値[3]は0.42でありよく一致している。

CF₃CHFCHF₂

CF₃CHFCHF₂の場合3つの回転異性体を考慮した。エネルギー的にはbが最も安定であり、a、cはそれぞれ0.0017および0.0021 au高い。298Kでの存在比として0.16:1:0.10程度である。各異性体についての反応速度定数(298K)は1.27、0.758、1.28であり、存在比を考慮して平均すると0.864となる。一方実測値[3]は0.53であり、計算値は実測値の1.6倍とやや大きくなっている。

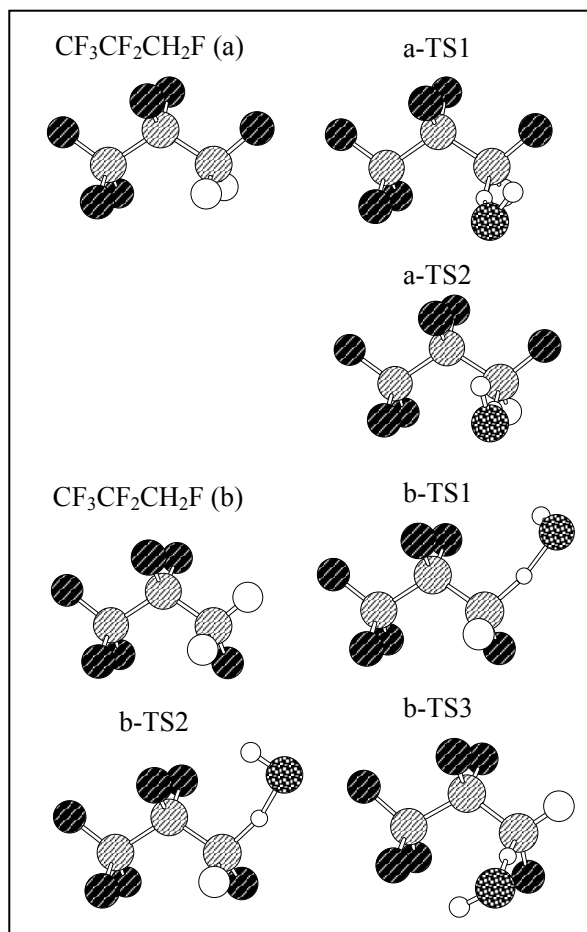


図3 CF₃CF₂CH₂Fと遷移状態の構造

4. おわりに

われわれはOHラジカルによる脱水素反応の速度定数の推算法を提案してきた。この推算法を3種のフッ素化プロパンで検証したところ、推算値は実測値の1.0~2.4倍の範囲にあり、本推算法が妥当であることを示している。

本法は計算値の信頼性と計算の経済性を両立させるものである。代替候補化合物のスクリーニングなどに有用なものとなることが期待される。

参考文献

- [1] E. Wigner, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, **B19**, 203-216 (1932).
- [2] M. S. Gordon and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5412-5419 (1986).
- [3] W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling", JPL Publication 97-4 (1997).