

含フッ素エーテル類の NO<sub>3</sub> ラジカルに対する反応性について：

## 計算化学的手法による反応速度予測

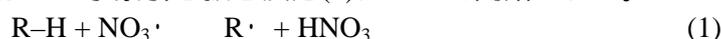
(産総研・旭硝子(株)) 内丸忠文、陳 亮、徳橋和明、関屋 章、岡本秀一

## 【はじめに】

塩素原子を含まない含フッ素エーテル類(HFEs)は、成層圏オゾン層の破壊をひきおこさないで、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 の大気中滞留時間や大気中分解過程に関する知見は未だ不十分であり、HFEs の温暖化効果や揮発性有機化合物(VOCs)としての環境影響について、必ずしも的確な評価がなされているとは限らない。HFEs の環境影響評価の一環として、我々は、OH ラジカルに次いで重要な大気中反応活性種である NO<sub>3</sub> ラジカルと HFEs の反応の解析に着手した。本発表では、エーテル化合物ならびに含フッ素エーテルと NO<sub>3</sub> ラジカルとの反応に関する計算化学的解析の結果と、NO<sub>3</sub> ラジカルに対する HFEs 類の反応速度の予測について報告する。

## 【計算方法】

分子内に C-H 結合を有する飽和エーテル化合物と NO<sub>3</sub> ラジカルとの反応は、NO<sub>3</sub> ラジカルによるエーテル分子からの水素引き抜き反応(1)によって開始される。



本研究では、エーテル化合物 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> と、含フッ素エーテル CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> を取り上げ、NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応に係わるポテンシャルエネルギー面を、計算化学的に解析した。BHandHLYP/6-311G(d,p)レベルの計算によって、反応経路上の定常点の構造を最適化し、次いで、CCSD(T)/6-311G(d,p)レベルの計算をおこなうことによって、各定常点のエネルギーを評価した。各定常点の分配関数の計算は、通常の手続きにしたがったが、水素引き抜き反応の遷移状態における-C...H...O-軸に関する分子内回転については、hindered rotor approximation[1]を適用した。さらに、非対称 Eckart ポテンシャルを仮定して、水素引き抜きにおけるトンネル効果の大きさを見積もり[2]、遷移状態理論を適用することによって、水素引き抜き反応の速度定数の値を求めた。

## 【計算結果】

NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応の個々の反応経路について、活性化障壁および反応エネルギーの計算値を求めた(表1)。CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> と CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> は、エーテルの酸素原子のα-位とβ-位の炭素原子上に水素原子を有するが、反応の活性化障壁の値と反応エネルギーの値は、ともに、α-位の水素原子に比べて、β-位の水素原子の反応性が低いことを示唆している。β-位からの水素引き抜きは、α-位からの水素引き抜きに比較すれば、ほとんど無視することができる。表2には、298 K における NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数の計算値、および 258 ~ 373 K の温度領域における Arrhenius パラメータの計算値を示す。CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> と CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> の反応速度定数の計算値  $k(298 \text{ K})$  は、それぞれ  $2.25 \times 10^{-16}$ 、 $5.76 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  で、Langer らが報告している速度定数の実験値との整合性は、ほぼ満足できるものであった(表2)。

## 【考察】

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> は、OH ラジカルに対して最も反応性の高い含フッ素エーテル(HFEs)のひとつ

であり、OH ラジカルによる水素引き抜き反応の 298 K における速度定数の実験値は、 $(5.7 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と報告されている[3]。一般に、NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数と、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の間には、顕著な相関関係が認められ、OH ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数が大きい化合物は、NO<sub>3</sub> ラジカルに対しても高い反応性を示す傾向にあることが知られている。ただし、OH ラジカルに比べると、NO<sub>3</sub> ラジカルの反応性は低く、NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数は、OH ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数に比べて、 $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  単位で 3 ~ 4 桁小さい[4]。

これらのことから、通常の HFE 化合物と NO<sub>3</sub> ラジカルの反応速度定数は、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> と NO<sub>3</sub> ラジカルの反応の速度定数より小さいものと考えられる。我々の解析によれば、含フッ素エーテル CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> の NO<sub>3</sub> ラジカルによる水素引き抜き反応の速度定数  $k$  (298 K) は、 $3.32 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であった (表 2)。したがって、HFE 化合物と NO<sub>3</sub> ラジカルの反応の速度定数は、一般に、 $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  のオーダー、もしくは、それより小さいものと予測される。

我々は、以上述べた計算化学的解析と並行して、エーテル化合物ならびに含フッ素エーテルと NO<sub>3</sub> ラジカルの反応の反応速度に関する実験的な測定をおこなっている。反応速度定数の実測値、および実測値と計算結果の比較については、別途発表をおこなう予定である。

**Table 1.** Calculated values (in kcal/mol) of the barrier heights ( $\Delta V^\ddagger$ ) and reaction energies ( $\Delta V_{\text{reaction}}$ ) for the NO<sub>3</sub> radical hydrogen abstraction reactions of etheric compounds<sup>a</sup>

substrate	reaction site	$\Delta V^\ddagger$	$\Delta V_{\text{reaction}}$
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>		4.34	-7.14
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	α-site	1.89	-7.94
	β-site	7.87	-0.60
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	α-CH <sub>2</sub> site	2.29	-8.00
	α-CH <sub>3</sub> site	3.80	-7.05
	β-CH <sub>3</sub> site	8.00	-0.58
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	α-CH <sub>2</sub> site	4.98	-6.95
	α-CH <sub>3</sub> site	5.57	-6.01

<sup>a</sup> Including the zero-point energies.

**Table 2.** Calculated values of the rate constants at 298 K and Arrhenius parameters for the NO<sub>3</sub> radical hydrogen abstraction reactions of etheric compounds

	calculated values			experimental values <sup>a</sup>
	$k$ (298 K) <sup>b</sup>	$A$ <sup>b</sup>	$E/R$ <sup>c</sup>	$k$ (298 K) <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	2.25E-16	6.83E-13	2386	$(1.9 \pm 0.8)\text{E-16}$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.76E-15	5.66E-13	1363	$(2.80 \pm 0.23)\text{E-15}$
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	8.12E-16	2.31E-13	1680	
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	3.32E-18	5.33E-13	3578	

<sup>a</sup> S. Langer and E. Ljungström, *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 367-380 (1994). <sup>b</sup> In  $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . <sup>c</sup> In K.

## 【参考文献】

- [1] P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 108, 2314 (1998).
- [2] H. S. Johnston, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.* 66, 532 (1962).
- [3] N. Oyaro et al., *J. Phys. Chem. A* 109, 337 (2005).
- [4] R. P. Wayne et al., *Atmospheric Environ.* 25A, 1 (1991).