

ヨウ化炭化水素化合物と塩素ラジカルにより生成する アダクト(R-ICl)の反応生成エンタルピーに関する研究

(東大院・工¹, 帝京科学大・生命環境², 東大院・新領域³)

○中井 孝輔¹, 和田 龍一², 戸野倉 賢一³, 牛山 浩¹, 山下 晃一¹

【序】

ヨウ化炭化水素化合物 (CH₃I, C₂H₅I など) は海洋沿岸部の大気中に観測されており, 光分解, O₃ との反応を経た後, 反応性の高いラジカルを生成しエアロゾルの生成開始物質になるなど大気環境に大きな影響を及ぼす. 特にヨウ化炭化水素化合物と塩素ラジカルの反応は実験室にて詳しく調べられており, 近年塩素ラジカルによる水素引き抜き反応とともにアダクトと呼ばれる付加体 (CH₃I-Cl, C₂H₅I-Cl) を形成することが報告された. これらアダクトは室温にてヨウ化炭化水素化合物, 塩素ラジカルと平衡状態にある. C₂H₅I-Cl アダクトは, 実験・計算の両面から生成エンタルピーの見積もりが行われており, その結果を表 1 に示す.

表 1 で示したように, 和田らと Orlando らの実験結果は約 20 kJmol⁻¹ の違いがある. Orlando らによる生成エンタルピーの計算では, B3LYP と G2 法では約 20 kJmol⁻¹ の違いがあり, B3LYP 法による計算結果は Orlando らの, G2 法による計算結果は和田らの実験結果とそれぞれよく一致している. 本研究ではより精度の高い方法でアダクト生成エンタルピーを計算し, 異なる値を報告している Orlando ら, 和田らの実験結果を検証すると共に, 炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論する.

表 1 で示したように, 和田らと Orlando らの実験結果は約 20 kJmol⁻¹ の違いがある. Orlando らによる生成エンタルピーの計算では, B3LYP と G2 法では約 20 kJmol⁻¹ の違いがあり, B3LYP 法による計算結果は Orlando らの, G2 法による計算結果は和田らの実験結果とそれぞれよく一致している. 本研究ではより精度の高い方法でアダクト生成エンタルピーを計算し, 異なる値を報告している Orlando ら, 和田らの実験結果を検証すると共に, 炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論する.

【計算条件】

先行研究では基底関数として, C, H には 6-311G+(d,p), I, Cl には 6-311G(d,p) を用いた. アダクトは不対電子を持った分子であり, また I-Cl 間の距離が長く電子は広い空間に分布していると考えられるので, これを記述するためには I, Cl にも diffuse 関数付きの基底系を用いるべきであると考えられる. そこで本研究では基底関数として Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた. ヨウ素は電子数が多いため計算コストを削減するために, 内殻の電子を価電子に対する有効内殻ポテンシャルで置き換える ECP 法 (Effective Core Potential) を用いた.

計算レベルを選択するために CH₃I-Cl 及び C₂H₅I-Cl の構造を B3LYP, MP2, CCSD で最適化し, それぞれの方法で生成エンタルピーを計算した. 結果を表 2 に示す. アダクトの生成エンタルピーの見積もりは計算方法に大きく依存し, B3LYP と CCSD では約 20 kJmol⁻¹ 異なる. MP2 は相互作用を過大評価する傾向があるので, B3LYP, MP2 とともに反応生成エンタルピーを過大評価している可能性が高い. CCSD は計算精度が高く, その結果は定量的にも信頼できるが, C₂H₅I-Cl の計算はコストが大きく難しい. そこで本研究では基本的に MP2/aug-cc-pVTZ で計算を行い, 定量的な議論が必要な場合には MP2 で構造最適化した後で, CCSD(T) で一点計算を行うこととした.

表 1. C₂H₅I-Cl の生成エンタルピー

	和田ら	Orlandoら
実験	-44 ± 4	-63 ± 4
計算 B3LYP	-	-60
計算 G2	-	-38

(単位: kJmol⁻¹)

表 2. 生成エンタルピーの計算方法による変化

	CH ₃ I-Cl	C ₂ H ₅ I-Cl
B3LYP	-65.9433	-67.8954
MP2	-58.9730	-61.0260
CCSD	-42.6117	-

(単位: kJmol⁻¹)

【結果と考察】

(1) 反応生成エンタルピーの検証

RI, RI-Cl, Cl (R = CH₃, C₂H₅)の構造を MP2/aug-cc-pVTZ で最適化し, エネルギーを CCSD(T)/aug-cc-pVTZ で一点計算することで, アダクトの反応生成エンタルピーを見積もった. C₂H₅I 及び C₂H₅I-Cl の最適化された構造を図 1 に, 結果を表 3 に示す. C₂H₅I-Cl アダクトの生成エンタルピー現在計算中である.

表 3. RI-Cl の反応生成エンタルピー

	ΔH
CH ₃ I-Cl	-40.90
C ₂ H ₅ I-Cl	-

(単位: kJmol⁻¹)

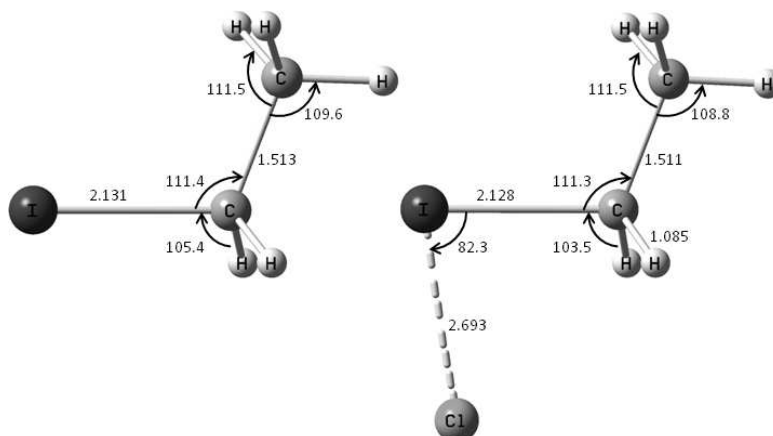


図 1. C₂H₅I 及び C₂H₅I-Cl の最適化された構造

(2) 炭化水素基による反応生成エンタルピーの変化

炭化水素基による反応生成エンタルピーの変化を検証するために, 5 種類の炭化水素基 [R = CH₃, CH₃CH₂I, CH₃CH₂CH₂, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C] について, MP2/aug-cc-pVTZ で構造最適化し, アダクトの生成エンタルピーを計算した. また NBO (Natural Bond Orbital) population 解析を行うことで各原子の電荷を求め, 炭化水素基から ICl 側に移動する電荷の

量を計算した. 結果を表 4 に示す. この結果からヨウ素が結合している炭素の置換基が増えるほど, つまり炭素が CH₃(1) < 第 1 級(2,3) < 第 2 級(4) < 第 3 級(5)となるにつれて反応生成エンタルピーが増加する傾向が見られた. これは, アルキル基が電子供与基であるために, 置換基が増えるほど ICl 側に移動できる電荷の量が多くなり, 生成物であるアダクト RI-Cl が安定化するためであると考えられる.

以上, 本研究では MP2 及び CCSD(T)によりアダクトの生成エンタルピーの計算を行い実験の結果を検証すると共に, 炭化水素基の違いによる生成エンタルピーの変化について定性的に議論した

表 4. 電荷移動量と反応生成エンタルピー

		ΔH [kJmol ⁻¹]	電荷移動
1	CH ₃ I-Cl	-58.973	0.040
2	CH ₃ CH ₂ I-Cl	-61.026	0.044
3	CH ₃ CH ₂ CH ₂ I-Cl	-61.252	0.043
4	(CH ₃) ₂ CHI-Cl	-67.234	0.053
5	(CH ₃) ₃ CI-Cl	-69.381	0.057

Reference

1. S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, K. Tonokura, T.J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 1587.
2. E.S.N. Cotter, N.J. Booth, C.E. Canosa-Mas, D.J. Gray, D.E. Shallcross, R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 402.
3. J.J. Orlando, C.A. Piety, J. Michael-Nicovich, M.L. McKee, P.H. Wine, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6659.
4. R. Wada, R.C. Sharma, M.A. Blitz, P.W. Seakins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 10417.