

2P006

## Cl + ROOH の生成物分岐率に関する理論的検討

(豊橋技科大<sup>1</sup>,産総研<sup>2</sup>) ○小口 達夫<sup>1</sup>,松木 亮<sup>2</sup>

### Theoretical investigation on the product branching fraction of Cl + ROOH reaction

(Toyohashi Univ. Tech.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>) ○OGUCHI Tatsuo<sup>1</sup>, MATSUGI Akira<sup>2</sup>

**背景と目的** 炭化水素を主成分とする燃料の着火現象においては、反応中間体として生成するヒドロペルオキシアルキルラジカル(QOOH)の反応性が重要<sup>1</sup>と考えられている。しかしこれまでのところ、QOOH を実験的手法により検出・同定された例は知られていない。一方、QOOH の反応性を検証するため、これを直接生成する方法として、塩素原子(Cl)によるアルキルヒドロペルオキシド(ROOH)からの水素原子引き抜き過程が用いられている。この反応による生成物に対する反応解析により、生成経路の分岐率や QOOH の分解反応速度の推定が行われているが、正確な値は知られていない。そこで本研究では、この反応系に関する基礎的な知見を得る目的で、一級、二級の水素を含むエチルヒドロペルオキシド(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH)と、比較的入手しやすく実験でよく用いられる三級ブチルヒドロペルオキシド(tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OOH)<sup>2</sup>を対象として、量子化学計算により得られる各種分子定数を用いて反応速度理論計算を行い生成物分岐率の推定を試みた。

**計算方法** 分子の構造については、 $\omega$ B97X-D/6-311++G(d,p) および MP2/6-311++G(d,p)を用いて最適化を行った。エネルギーの計算については、それぞれの構造をベースとして、CBS-QB3 法で用いられているエネルギー計算と同等の方法(CBS-Q')<sup>3</sup>、および、一部の計算に RCCSD(T)-F12b/VXZ-F12 (X=D,T) を適用して求めた。計算には Gaussian<sup>2</sup> または Molpro<sup>3</sup> を用いた。求めた構造から得られる分子定数を用い、遷移状態理論に基づく反応速度定数を算出した。計算には GPOP を用いた。

**結果と考察** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH + Cl の反応エネルギーダイアグラムを Fig. 1 に示す。Cl が引き抜く H の部位は 3 通りあるが、Table 1 に示したように遷移状態(TS)のエネルギーは用いた理論により大きく異なり、また、MP2 の構造を用いた先行研究<sup>6</sup>とも異なる結果となった。この理由を明らかにするため、TS2b に注目し、MP2 および $\omega$ B97X-D それぞれで計算した固有反応座標(IRC)上の構造に対する各種高精度エネルギー計算を行ったところ、Fig.2 のようになった。Fig.2a より、 $\omega$ B97X-D の IRC と RCCSD(T)-F12b のエネルギーの極大位置は概ね一致していることがわかる。一方 Fig.2b では、MP2 の IRC に対し RCCSD(T)-F12b によるエネルギーのピークは質量重率相対反応座標系 Q について  $-2 \text{ bohr amu}^{1/2}$  付近にずれていることがわかる。結果として、MP2 を用いて TS 構造を決めた場合は TS2b のエネルギーを過小評価すると考えられる。しかし同じ $\omega$ B97X-D 構造を用いても、RCCSD(T)-F12b と CBS-Q' とでは TS のエネルギーになお開きがあり、どちらを用いて反応速度定数の計算を行

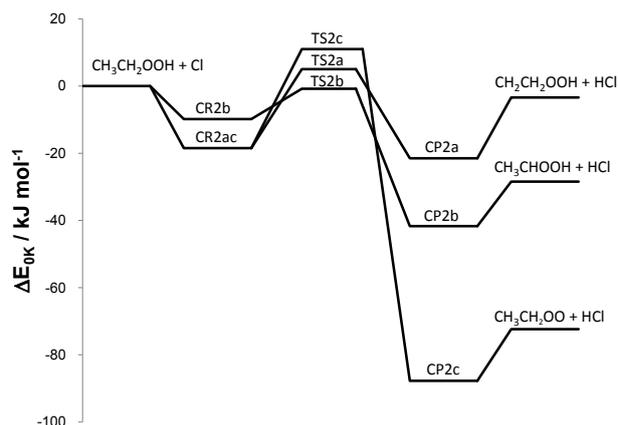


Table 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH+Cl 反応系に対する TS の相対エネルギー (零点エネルギーを含む, 単位: kJ mol<sup>-1</sup>)

	TS2a	TS2b	TS2c
RCCSD(T)-F12b	1.5	-4.3	7.5
/VTZ-F12//ωB97X-D			
RCCSD(T)-F12b	2.0	-14.1	-2.9
/VTZ-F12//MP2			
CBS-Q//ωB97X-D	-5.3	-9.5	-0.1
CBS-Q//MP2	-5.5	-24.4	-9.2

Fig. 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH+Cl 系の反応エネルギーダイアグラム (RCCSD(T)-F12b/VTZ-F12//ωB97X-D/6-311++G(d,p))

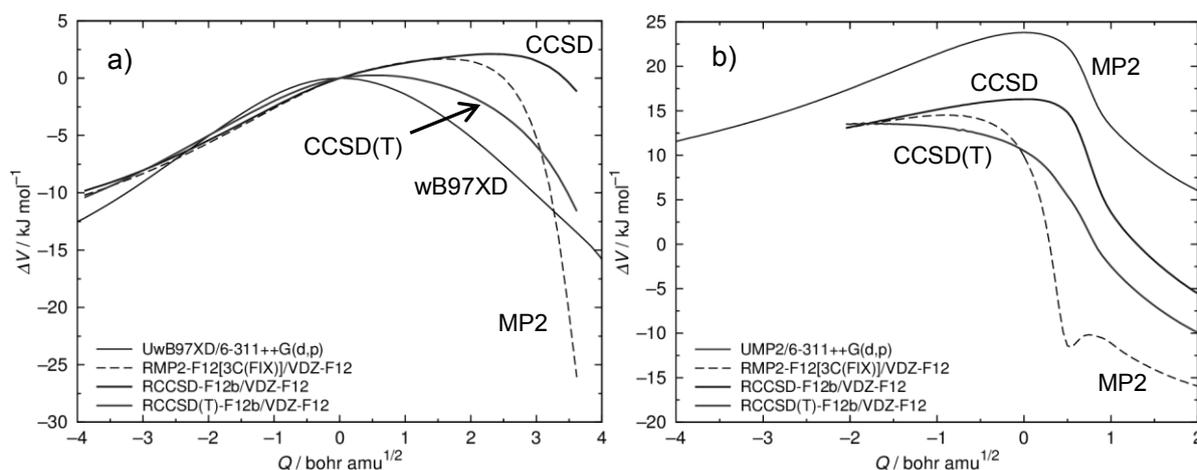


Fig. 2 各種計算方法により得られた IRC に沿った相対ポテンシャルエネルギーの変化。

a) ωB97X-D 構造を用いた場合. b) MP2 構造を用いた場合.

うか, 検討の余地がある. ここでは CBS-Q//ωB97X-D の値を用いて総括反応速度定数を求めたところ, 300 K において  $3.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった.

tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OOH + Cl の反応についても, CBS-Q//ωB97X-D の値を用いて総括反応速度定数を求めたところ,  $3.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOH の場合と比べ 1 桁大きい値になっている主な理由として, 障壁高さが全体に 4-7 kJ mol<sup>-1</sup> 程度下がっていることが挙げられるが, このように反応速度定数や分岐率は障壁高さの値に非常に敏感であることから, 量子化学計算の精度について十分な検討が必要である.

#### 参考文献

- [1] J. Warntz et al., Combustion, 4th ed., Springer (2006).
- [2] J. Zador et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 10753 (2013).
- [3] Gaussian 09, Rev.C.01, Gaussian, Inc. (2009).
- [4] Molpro 2012.01, written by H.-J. Werner et al. (2012).
- [5] A. Miyoshi, GPOP software, rev. 2013.07.15m4, available from the author.

See <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/gpop/>.

- [6] Liu et al., Comp. Theo. Chem. 1038, 33 (2014).