

4P116 計算化学的手法による CX₂O (X = F or Cl)の気相加水分解反応の解析： カルボニルハライド類の環境動態に関する考察

(産総研) 内丸忠文, 都築誠二, 杉江正昭, 徳橋和明, 関屋 章

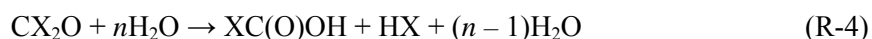
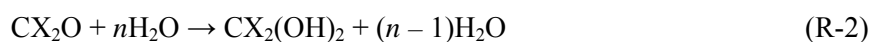
【序】カルボニルハライド CX₂O (X = F or Cl) は、HCFC や HFC などの大気中分解生成物であり、その環境動態を把握することは大気化学の観点から重要である。Henry 定数や加水分解速度に関する実験的手法による解析結果は、雲滴などの液相における加水分解過程が大気環境下における CX₂O 類の重要な除去過程であることを示唆する[1]。一方、気相における CX₂O 類の加水分解過程(R-1)に関しては、Francisco や Zachariah らによって CF₂O の気相加水分解反応について計算化学的な解析結果が報告された。しかし、彼らの計算化学的解析においては 1 個の水分子が関与する加水分解反応の機構が考慮されているにすぎない(X = F, n = 1)[2,3]。



本研究では、複数の水分子が関与する可能性をも含め、CX₂O の気相加水分解の機構について計算化学的な観点から検討を加え、さらにカルボニルハライド類の環境動態を考察した。

【計算方法】6-311G(d,p)基底関数並びに Dunning らの correlation consistent 基底関数系(cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ)を用い、MP2 レベルの計算によって CX₂O の加水分解反応のポテンシャルエネルギー面を精査した。反応座標上の各定常点の構造を最適化し、MP2 あるいは CCSD(T)レベルの 1 点計算を行って定常点のエネルギー評価を行った。

【結果と考察】加水分解反応のポテンシャルエネルギー面を調べたところ、CX₂O の気相加水分解反応 (R-1)には、(R-2)~(R-5)の素反応が含まれることが確かめられた。



水分子 1 個が関与する CX₂O の加水分解反応においては(n = 1)、(R-2)~(R-5)のいずれの素反応過程においても 4 員環反応遷移状態が示唆された(see Figure 1 A)。これは、CF₂O の加水分解反応について報告された遷移状態[2,3]と同等のものであった。さらに反応座標上には、各素反応の原系、生成系に対応する分子会合体[CX₂O-H₂O]、[XC(O)OH-HX]、[CO₂-HX]が見出された。

2 個の水分子が加水分解反応に関与する場合には(n = 2)、各素反応の原系、生成系に対応する分子会合体として、[CX₂O-(H₂O)₂]、[CX₂(OH)₂-H₂O]、[XC(O)OH-HX-H₂O]、[XC(O)OH-H₂O]、[CO₂-HX-H₂O]が見出された。そして、素反応過程(R-2)~(R-5)の反応遷移状態として、4 員環反応遷移状態に加え 6 員環反応遷移状態が示唆された(see Figure 1 B)。2 個目の水分子は、4 員環反応遷移状態においては結合の組替えにあずからないが、6 員環反応遷移状態においてはプロトン受容体であると同時にプロトン供与体として働く。したがって、(R-2)~(R-5)の素反応過程の 6 員環反応遷移状態における第 2 の水分子は、プロトン移動を円滑に進行させる触媒としての役割を演じるものと考えられる。事実、CF₂O、CCl₂O のいずれにおいても、2 個の水分子が関与し 6 員環遷移状態を介して加水分解反応が進行する場合には、4 員環遷移

状態を経る場合に比べて各素反応の活性化障壁が大きく低下する傾向が認められた(see Figure 2)。この結果は、 CX_2O の大気環境下における気相加水分解反応を考える際に、 CX_2O 分子と水分子ダイマーとの反応など、水分子が複数関与する機構を考慮に入れる必要があることを示唆している。大気中における水分子モノマーとダイマーの存在比などを考慮に入れた CX_2O 類の気相加水分解過程に関する議論の詳細については、当日報告する。

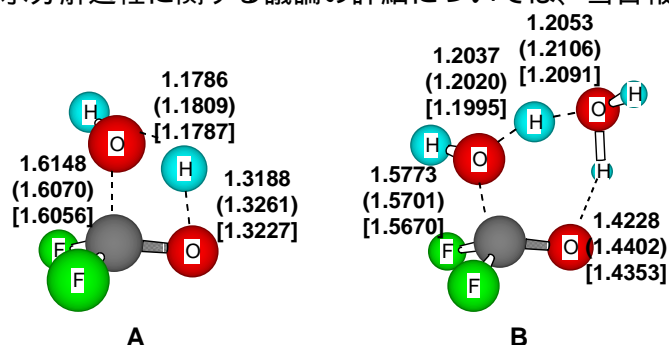


Figure 1. Structures of the transition states for the elementary step (R-2) for hydrolysis of CF_2O . **A**: four-membered transition state with a single H_2O molecule, **B**: six-membered transition state with two H_2O molecules. The atom distances optimized at the levels of MP2/cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ (in parentheses), and MP2/cc-pVQZ (in square brackets) are given in \AA .

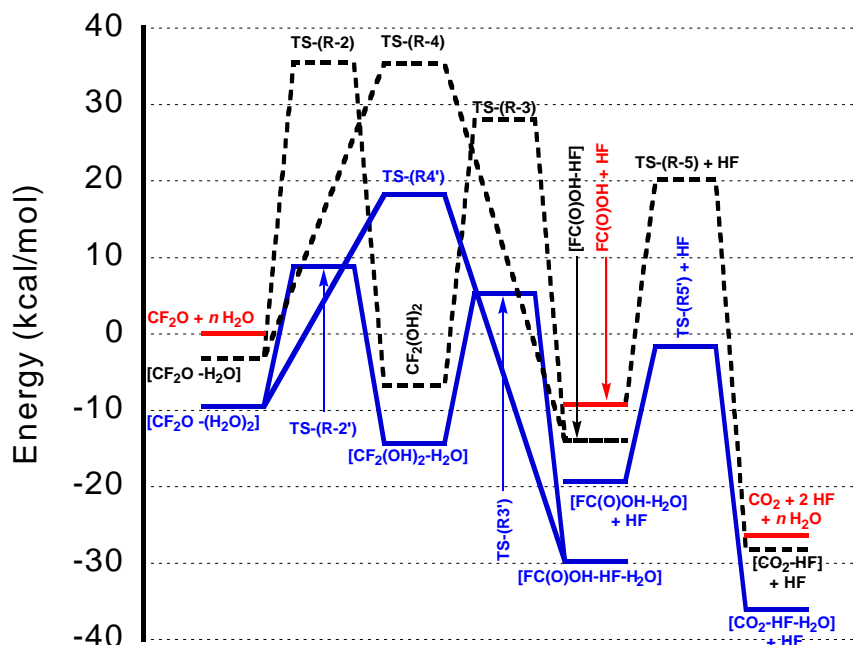


Figure 2. Schematic diagram of relative energy levels (calculated at MP2/cc-pVQZ + ZPE) of the stationary points for hydrolysis of CF_2O . Broken line: $\text{CF}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$), solid line: $\text{CF}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$).

【参考文献】

- [1] W. J. De Bruyn et al. *Environ. Sci. Technol.* 29, (1995) 1179-1185
- [2] J. S. Francisco, *J. Atmos. Chem.* 13 (1993) 285-193.
- [3] M. R. Zachariah et al. *J. Phys. Chem.* 99, (1995) 12512-12519.