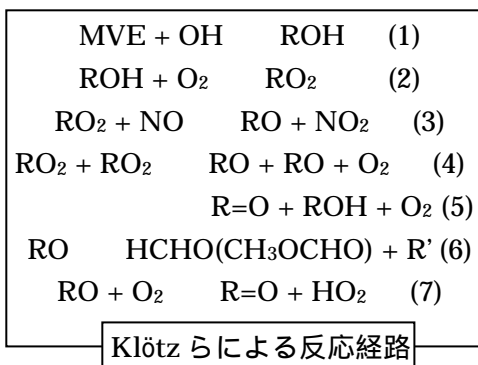


# 1P075 メチルビニルエーテルの OH ラジカルによる酸化連鎖反応に関する理論的研究

(九大院理) 有村太一、中野晴之

【序】大気中に放出された炭化水素は、大気中の主な酸化剤である OH ラジカルと反応し、分解されると考えられており、その反応の過程と機構を明らかにするためにさまざまな実験が行われている。Klötz らによる OH ラジカルとメチルビニルエーテル(MVE)に関する実験[1]では、主生成物のホルムアルデヒド(HCHO)とメチル蟻酸エステル(CH<sub>3</sub>OCHO)の収率が窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の濃度によって大きく異なるという結果が得られており、NO<sub>x</sub>-containing 系では 80%、NO<sub>x</sub>-free 系では 50%となっている。このような結果を含む実験から、彼らは右のような反応経路を提案している。まず、MVE に OH ラジカルが付加して ROH を生成し(1)、さらに ROH に O<sub>2</sub> が付加し、ペルオキシラジカル(RO<sub>2</sub>)を生成する(2)。RO<sub>2</sub> の反応は NO<sub>x</sub> 濃度で異なる経路が作成されていて、NO<sub>x</sub>-containing 系では(3)式、NO<sub>x</sub>-free 系では(4),(5)式のようになっている。オキシラジカル(RO)は(6)式の開裂反応と(7)式の酸素による水素脱離反応が考えられている。



本研究では、このような Klötz らによる反応経路を基に、メチルビニルエーテルの OH ラジカルによる酸化連鎖反応を理論的に検討した。

【計算方法】反応経路上の中間体、遷移状態の構造最適化と振動解析は、基底関数に 6-31G(d,p)を用いた密度汎関数法(B3LYP)で計算を行った。NO<sub>x</sub>-containing 系に関しては、それらの構造において、基底関数に 6-311G(d,p)を用いた CCSD(T)で一点計算し、反応のエネルギー・ダイアグラムを得た。

【結果と考察】MVE から RO<sub>2</sub> までの経路はラジカル付加反応で、小さなエネルギー障壁を越えるだけで、速やかに反応が進むことから本要旨では省略する。NO<sub>x</sub>-containing 系における RO<sub>2</sub> の反応は中間体(図1)を経由するラジカル開裂反応であることがわかった。



これ以外の反応経路は存在しないか検討したところ、(8)式のような反応経路が得られた。



しかし、この経路の活性化エネルギーは 20.4kcal mol<sup>-1</sup>と開裂エネルギーの 12.7kcal mol<sup>-1</sup>よりも大きく、

また、開裂反応は図1に示すように(ギブス自由)エネルギー的に非常に進行しやすいので、NO<sub>x</sub>-containing 系における RO<sub>2</sub> の反応は Klötz らによる反応経路で進行することが示唆される。

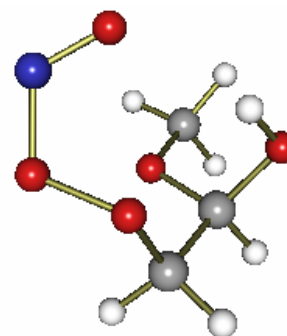
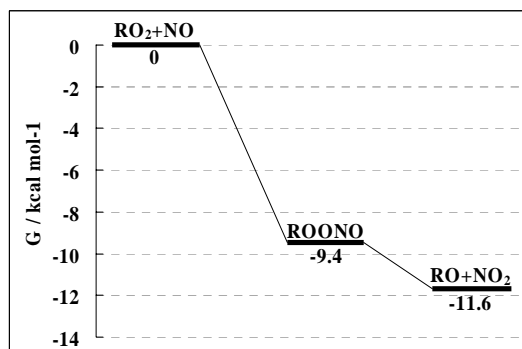


図1 RO<sub>2</sub>+NO 反応のエネルギー・ダイアグラムと中間体の構造

NO<sub>x</sub>-free 系では、Klötz らによる反応経路上の中間体を結ぶ遷移状態は得られず、(9),(10)式のような反応経路が得られた。これらの反応経路から、NO<sub>x</sub>-free 系における主生成物の収率が 50%になることが示唆される。図2に(9)式の反応に関するエネルギー・ダイヤグラムと遷移状態の構造を示す。

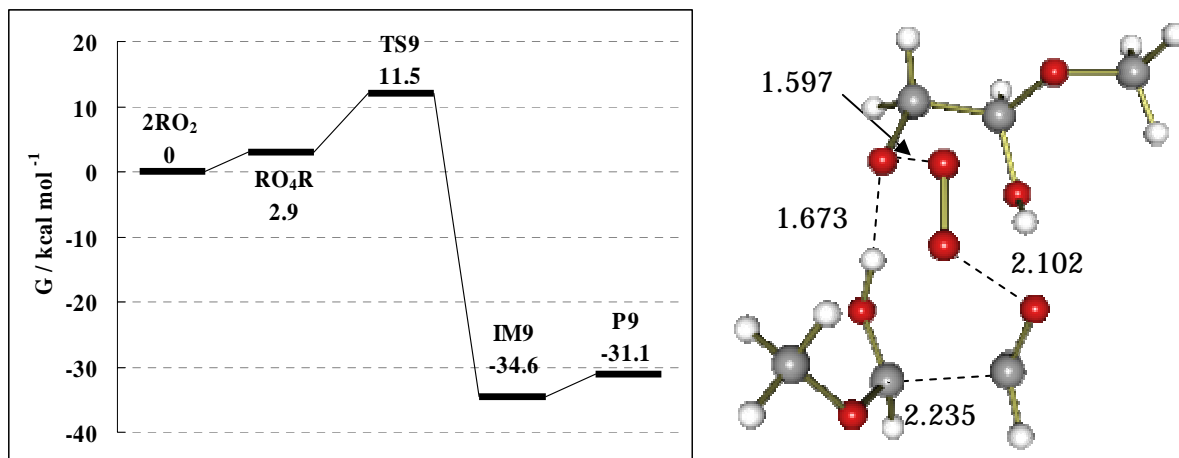
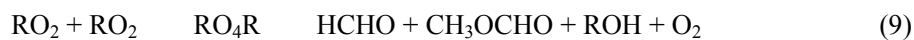


図2 RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> 反応のエネルギー・ダイヤグラムと遷移状態構造

(7)式や(9)式から生じる R=O(図3)や ROH は実験的に検出されていないが、これらは、生成された後、すみやかに分解しているのではないかと推測している。R=O に関して、(11), (12)式のような HO<sub>2</sub> や HO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O が触媒として関与する予測反応経路を検討した。

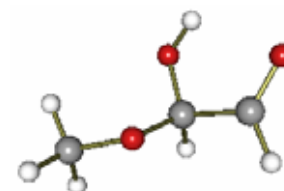


図3 R=O の構造

図4に(11),(12)式に関するエネルギー・ダイヤグラムと遷移状態構造を示す。HO<sub>2</sub>分子のみの場合に比べて、HO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O として関与した場合の反応障壁が小さくなっていることがわかる。この結果から分解の可能性が示唆される。反応の詳細や他の分解経路について現在検討中である。その他の反応経路に関する結果は当日報告する。

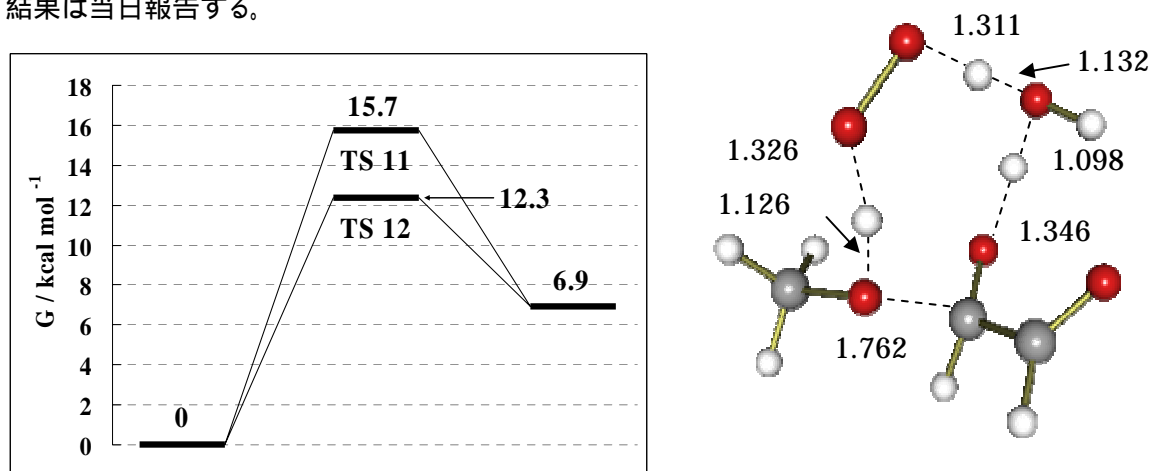


図4 R=O 分解反応のエネルギー・プロファイルと(12)式の遷移状態構造