

4P078

超球面探索法による HCFO, CH₃CFO, FCOOH の異性化反応経路の探索

(¹ 東北大理、² 東北大院理) ○茂木雅弘¹、前田理²、大野公一²

【序】

FCO ラジカルはフロン類の化学反応において重要な役割を担っており、他の分子やラジカルと反応することによって多様な化学種を生成する。FCO ラジカルを含む化学種には HCFO、CH₃CFO、FCOOH などがある。これらの化学種の反応経路探索は、環境化学と密接に関連して興味を持たれ、幾つかの解離反応に対してポテンシャルエネルギー曲面の研究がなされている。

フッ化ホルミル (HCFO) は、水素を含むフロン類の分解によって得られる。オゾン層破壊の過程に深く関与しているため、その反応性には環境問題との関連から高い関心が寄せられ、光解離実験[1]や一酸化炭素が脱離する反応のポテンシャル表面探索[2]などが報告されている。一方、カルボニル基を持たない HCOF などのカルベン構造についてはほとんど報告がなく、フッ化ホルミル分子とどのような経路で結ばれているのかについて興味を持たれる。

フッ化アセチル (CH₃CFO) は、フロン類が分解して生成した FCO ラジカルが CH₃ ラジカルと結合して得られるもので、HCFO とともにオゾン層破壊に関与していると考えられる。

フルオロ蟻酸 (FCOOH) は、フッ化アルケンのオゾン分解反応における中間体であると考えられている。この化学種のポテンシャル表面研究では、フッ化水素と二酸化炭素への分解経路における、水、メタノール、アンモニアなどの触媒としての効果が計算されている[3]。しかし、その他の分子内反応の報告例は少なく、環境化学との関連からも興味を持たれている。

本研究では、これらの化学種のポテンシャルエネルギー曲面に超球面探索法[4,5]を適用し、異性化反応経路の全貌を初めて系統的に探索した。また、以前にこの手法の適用によって得られた HCHO、CH₃CHO および HCOOH の反応経路全図[5]との比較も行い、水素原子がフッ素原子で置換されることによって、種々の異性体間のエネルギー差やそれらを結ぶ反応経路の障壁の高さがどのように変化するのかを調べた。

【方法】

超球面探索法[4,5]は、量子化学計算に基づいてポテンシャルエネルギー曲面上の化学反応経路を系統的に予測し、1 つの構造の入力から存在する全異性体およびそれらを結ぶ遷移状態を自動的に探索する方法である。ポテンシャル表面上の平衡構造の周囲は調和関数として近似できるが、実際のポテンシャルは遷移状態や解離極限に向かう方向ではそれよりも下方に歪んでいる。超球面探索法では、これらの非調和下方歪みを調和ポテンシャルの等エネルギー面を用いて検出する。調和ポテンシャルの等エネルギー面は超楕円面であり、これを $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ という "scaled normal-coordinate" を用いて超球面に変換する。この超球面上では調和ポテンシャルのエネルギーが一定の値をとるので、前述の非調和下方歪みが極大になる点が超球面上では実際のポテンシャルのエネルギー極小点になる。本研究では超球面を拡大することにより、1 つの平衡構造の周囲に存在する全ての非調和下方歪みを遷移状態まで追跡し、そこから隣接した平衡構造に下る経路を最急降下法によって求めた。この一連の過程を平衡構造が新たに発見されなくなるまで繰り返し、反応経路全図を得た。

B3LYP/6-31G におけるポテンシャルエネルギー曲面に超球面探索法[4,5]を適用し、異性化反応経路の全貌を探索した。探索終了後、6-311G**基底関数を用いて構造の再計算を行った。

【結果と考察】

HCFO の安定構造として得られたものはすべて HCHO の反応経路探索で得られた構造の H 原子 1 個を F 原子で置換した構造であったが、HCHO の反応経路全図で探索された水分子と炭素原子とのクラスターに対応する構造は得られなかった。また、対応する構造および経路の相対エネルギー

