

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

ギーを比較したところ、フッ素原子の大きい電気陰性度に由来する電氣的極性の効果がみられた。とりわけ一酸化炭素分子が脱離する際の活性化エネルギーは、HCHO では約 350kJ/mol であったのに対し、HCFO では約 210kJ/mol と大幅に低下した。これは、HCHO では 2 個の水素原子が等価であるため、脱離する一酸化炭素分子にクーロン引力が働かないためであると考えられる。

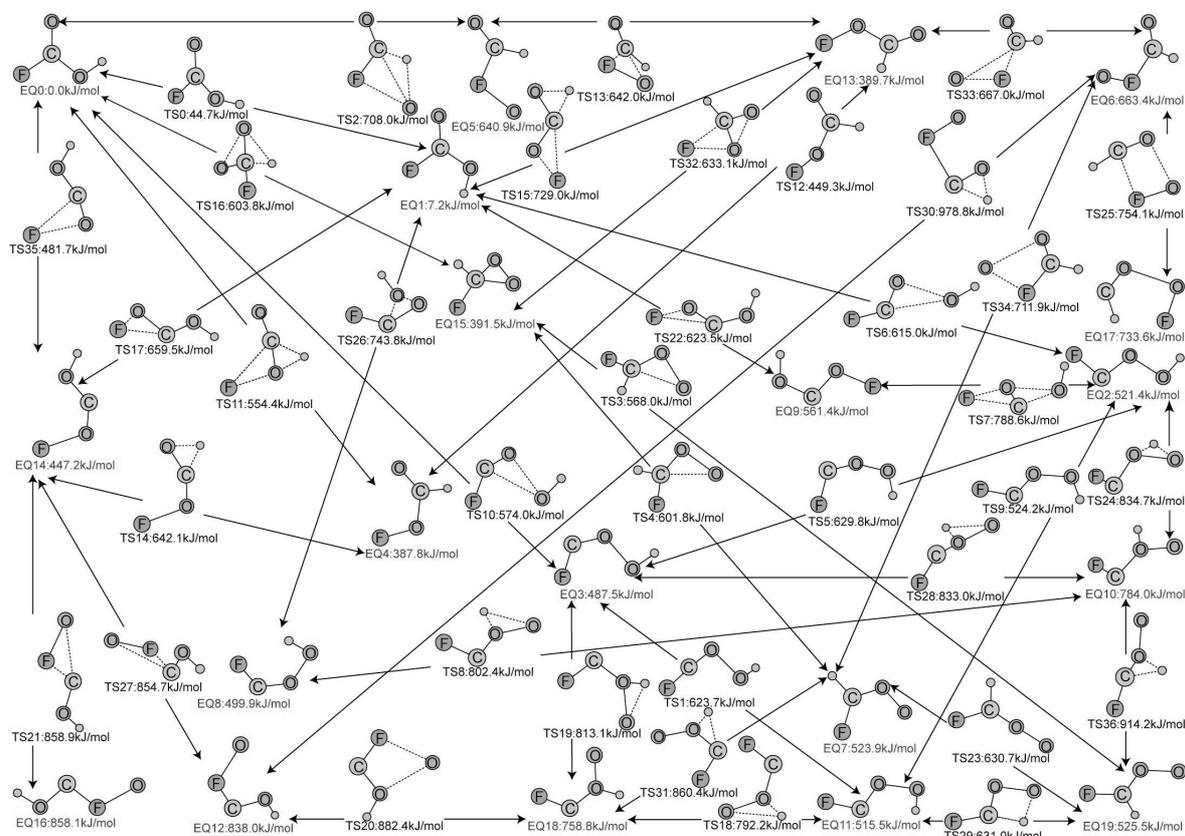


図1 FCOOHの反応経路図

図1にFCOOHの反応経路図(複数の分子に解離したものを除く)を示す。FCOOHの異性化経路の全容をHCOOHと比較したところ、幾つかな特徴的な相違点が見出された。第一に、HCOOH系の最安定構造は蟻酸のtrans型であったが、FCOOH系では二酸化炭素とフッ化水素とのファンデルワールスクラスタ(フルオロ蟻酸のtrans型と比較して49.9kJ/molだけ安定。逆に二酸化炭素と水素分子とのファンデルワールスクラスタは蟻酸のtrans型と比較して3.4kJ/molだけ不安定)であった。この構造が安定化するの、フッ化水素分子の双極子モーメントが大きく、酸素原子と水素原子の間の水素結合が強まるためであると考えられる。第二に、フッ素原子の非共有電子対が酸素原子の空軌道に配位結合した構造が出現した。第三に、HCOOH系では環状構造でもO-H結合をもつものがあったが、FCOOH系の環状構造ではO-F結合をもつものは存在しなかった。これは、酸素原子とフッ素原子の非共有電子対同士の間には反発力が働くことを反映している。

【参考文献】

- [1] Lee, S. H.; Wu, C. Y.; Yang, S. K.; Lee, Y. P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074326.
- [2] Anand, S.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11623.
- [3] Chen, S. J.; Chen, C.; Hong, Y. S.; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *760*, 219.
- [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- [5] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.