

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340003

研究課題名(和文) ヨードフルオロカーボン類と硝酸ラジカルの反応過程とヨウ素置換効果の解明

研究課題名(英文) Study of the mechanisms and iodide substitution effects of reactions of iodofluorocarbons with nitrate radical

研究代表者

中野 幸夫 (Nakano, Yukio)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：50364112

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヨードフルオロカーボン類(IFCs)は、近年注目を集めている新規代替フロンであり、その大気除去過程を調べることは非常に重要である。本研究では、IFCsのうちCF₂HI、CF₃CH₂I、CF₃(CH₂)₂I、CF₃(CH₂)₃Iに対して、硝酸ラジカル(NO₃)との反応の測定と速度定数の決定を行った。その結果、これらのIFCsが大気中に放出された際、NO₃により約数十時間で大気中より除去されることがわかった。また、これらIFCsに対して吸収スペクトル測定と吸収断面積の決定も行った。結果として、これらIFCsが大気中に放出された際、太陽光分解により数十～数百時間で大気中より除去されることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Iodofluorocarbons (IFCs) have recently attracted attention as one of new candidates for a replacement for chlorofluorocarbons and bromofluorocarbons. Thus, it is very important for the practical and industrial use of IFCs to know the atmospheric removal processes of IFCs emitted into the atmosphere. In this study, the rate constants of reactions of nitrate radicals (NO₃) with CF₂HI, CF₃CH₂I, CF₃(CH₂)₂I and CF₃(CH₂)₃I that are included in IFCs were determined. The result suggests that these IFCs were removed from the atmosphere via the reaction with NO₃ within a few ten hours. The values of the absorption cross sections and the features of absorption spectra of these IFCs were also experimentally determined. The result suggests that these IFCs were removed by the sunlight photolysis within a few ten to hundreds hours.

研究分野：化学反応速度論

キーワード：大気化学 反応速度 物質循環 ヨウ素

1. 研究開始当初の背景

フロン類は非常に化学的に安定な化合物であるため冷凍機の冷媒や電子基板の洗浄剤、消火剤、噴霧剤などの多くの用途に使われていたが、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」と「地球温暖化対策のための京都議定書」により、フロン類のうちクロロフルオロカーボン(CFC)類などの特定フロン、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類、ハイドロフルオロカーボン(HFC)類などの製造・消費・貿易は1990年後半より規制され、これらフロン類の内には、現在完全に使用停止になっているものもある。そのため、これら両議定書より規制されていない、つまり、オゾン破壊係数(ODP)や地球温暖化係数(GWP)が非常に低い、新規代替フロンが新たに開発されることが望まれており、そのような新規代替フロンが開発されれば多くの工業分野で使われることになると思われる。

水素、炭素、フッ素、ヨウ素原子から構成されるヨードフルオロカーボン類($C_nH_mF_lI_k$)は、ODPやGWPが現在用いられているフロン類に比べて1000分の1程度の低さであるため、新規代替フロンの候補として近年注目を集めている化合物である。しかしながら、これらのヨードフルオロカーボン類が新規代替フロンガスとして実用化され、様々な場面で使用されることにより、これらのガスが世界中のいたるところで大量に大気中に放出される可能性もあり、それらが大気中で反応され種々の反応生成物を生成することにより、その結果として引き起こす地球環境への影響に関しては現在のところほとんど何もわかっていない。また、ヨードフルオロカーボン類はヨウ素原子をその分子構造の中に含んでいるため、反応生成物として反応性ヨウ素化合物が大気中に生成され、結果として、大気ヨウ素循環に影響を及ぼし、最終的には、オゾン層破壊、ヨウ素エアロゾル生成、大気汚染、地球温暖化にまでも影響を与えられられる。

2. 研究の目的

本研究では、新規代替フロンガスの候補として近年注目を集めている化合物である水素、炭素、フッ素、ヨウ素原子から構成されるヨードフルオロカーボン類($C_nH_mF_lI_k$)と夜間大気の主な酸化剤である硝酸ラジカル(NO_3)の反応を速度定数の決定や反応機構の解明という観点より調査・研究する。このことにより、ヨードフルオロカーボン類が実用段階となって、それらが大気に放出された際に大気環境にどのような影響があるかについて評価を行うことができるようになる。また、 NO_3 との反応性に対するヨウ素置換の特異的な効果に対して、そのメカニズムの系統的な解明を試みる。このことにより、新たなヨードフルオロカーボンの合成法の開発を行う際に、事前にそのヨードフルオロカー

ボンの大気に与える影響を見積もることが可能となる。

以上のまとめとして、本研究成果が大気環境の理解や大気質の将来予測への貢献につながることを簡単に理解してもらうために、ヨードフルオロカーボン類($C_nH_mF_lI_k$)と硝酸ラジカル(NO_3)との気相反応の大気環境における重要性についての概念を図1に示した。

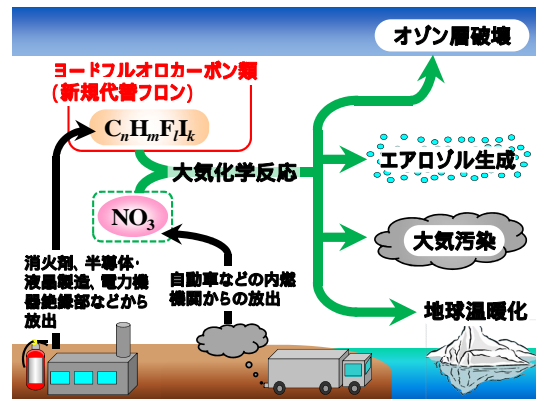


図1 ヨードフルオロカーボン類と硝酸ラジカルの気相反応の大気環境での重要性

3. 研究の方法

本研究では、時間分解型キャピティエーリングダウン分光法(TR-CRDS法)を用い、ヨードフルオロカーボン類と硝酸ラジカル(NO_3)との反応速度定数の測定とその反応性へのヨウ素置換効果の解明を目指し研究を行った。

研究に用いたTR-CRDS法の実験装置は2台のパルス発振Nd³⁺:YAGレーザーを備え、1台は第4高調波(266nm)で発振させ、N₂O₅を光分解しNO₃を生成させるための光分解用パルスレーザー光として用いた。もう1台の出力は色素レーザーにより662nmに波長変換することにより、その波長におけるNO₃吸収(B²E²←X²A²バンド)を利用してNO₃の濃度をCRDS法により検出するための検出用パルスレーザー光として用いた。具体的には、反応測定管内にヨードフルオロカーボン類と合成により作成したN₂O₅を流入し、光分解用パルスレーザー光を照射すると、N₂O₅の光分解によりNO₃が瞬時に生成され、NO₃は反応測定管内のヨードフルオロカーボン類と反応する。ここで検出用パルスレーザー光を用いて、NO₃とヨードフルオロカーボン類の反応が起こっている際のNO₃の濃度の測定を行う。この測定では、ある遅延時間を置いて2台のレーザーを発振させることにより、その遅延時間におけるNO₃の濃度を決定することができる。つまり、光分解用レーザーと検出用レーザーの遅延時間を変化させて測定を行うことにより、反応によって減少するNO₃の濃度のサブミリ秒オーダーでの時間変化を直接的な測定で得ることができる。これら実験により得られる結果を解析す

ることにより、ヨードフルオロカーボン類と NO_3 の反応速度定数の決定を行った。

4. 研究成果

本研究では、時間分解型キャビティリングダウン分光法装置 (TR-CRDS 装置) を用いてヨードフルオロカーボン類のうちジフルオロヨードメタン (CF_2HI), 1,1,1-トリフルオロ-2-ヨードエタン ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$), 1,1,1-トリフルオロ-3-ヨードプロパン ($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$), 1,1,1-トリフルオロ-4-ヨードブタン ($\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$) に対して、硝酸ラジカル (NO_3) との反応の測定と反応速度定数の決定を目的に行った。

まず、これらの反応測定実験の事前調査として、 NO_3 とフェノールの反応の測定を行い、 NO_3 の反応性についての知見を得た。

その後、 NO_3 と CF_2HI , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$ の反応速度定数の決定の実験を行った。それらの実験結果の一例として、 CF_2HI と NO_3 の反応の TR-CRDS 装置による測定の結果を以下に示す。図 2 には、 CF_2HI 存在・非存在下における NO_3 の経時変化を示した。

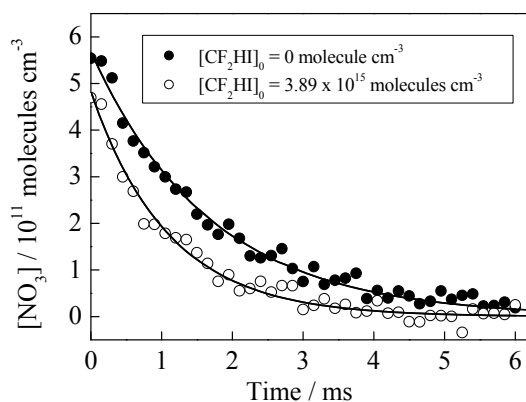


図 2 CF_2HI の濃度が 0 と 3.89×10^{15} molecules cm^{-3} における NO_3 の経時変化

図 2 よりわかるように、 CF_2HI が反応管内に存在するときは、 CF_2HI と NO_3 の反応により NO_3 の減衰が速くなっていることがわかる。このような実験を CF_2HI の濃度を変化させながら行うことによって、 CF_2HI と NO_3 の反応の速度定数の決定を行った。その結果、全圧 100 Torr, 温度 298 K における CF_2HI と NO_3 の反応の速度定数の値を $(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-14}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ と決定した。

このような測定を $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$ に対しても行った。結果として、 NO_3 とそれらのヨードフルオロカーボン類との反応速度を決定することができた。得られた速度定数の比較より、ヨードフルオロカーボン類と NO_3 の反応性にはヨウ素原子の置換位置や水素原子置換位置や数による影響を強く受けることがわかった。

また、実験により決定された速度定数を用いることにより、それらヨードフルオロカーボン類が大気中に放出された際、 NO_3 により

表 1 に示した大気寿命 (除去速度) で大気中より除去されることがわかった。

表 1 大気中における NO_3 との反応と太陽光分解によるヨードフルオロカーボン類の大気寿命

ヨードフルオロカーボン類	NO_3 との反応による大気寿命	太陽光分解による大気寿命
CF_2HI	31 時間	46 時間
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$	16 時間	34 時間
$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$	12 時間	77 時間
$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$	9.3 時間	630 時間

一方、追加的な実験として、これらのヨードフルオロカーボン類に対して紫外可視領域の吸収スペクトル測定と吸収断面積の決定なども行うことにより、太陽光分解によるそれらヨードフルオロカーボン類の大気除去速度も求めた。

測定結果の一例として、 CF_2HI の吸収スペクトルと吸収断面積を決定する実験の結果を示す。図 3 には、本研究で測定された CF_2HI の吸収スペクトルを示す。

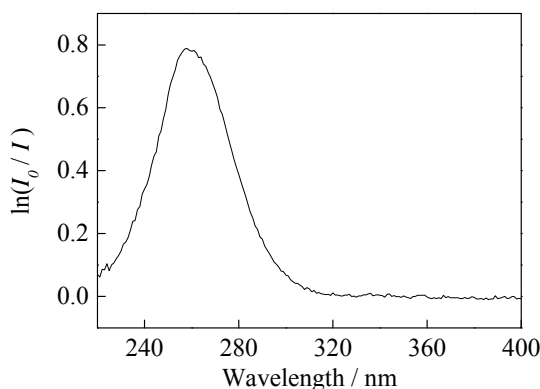


図 3 本研究において 50 cm セルを用いて測定された 220 - 400 nm における CF_2HI の吸収スペクトル

このようなスペクトル測定実験を CF_2HI の濃度を変えながら行うことで、 CF_2HI 濃度と吸光度の検量線を作成し、それより 260 nm における CF_2HI の吸収断面積を 8.3×10^{-19} cm^2 molecule $^{-1}$ と決定した。

このような測定を $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$ に対しても行った。決定した吸収断面積の値と吸収スペクトルの形、また、報告されている太陽放射フラックスの値を組み合わせることで、太陽光分解による CF_2HI , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{I}$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$ の大気除去速度を求めることができる。結果として、これらのヨードフルオロカーボン類が大気中に放出された際、太陽光分解により、表 1 に

示した大気寿命で大気中より除去されることがわかった。

一般的に地表で放出された化学物質が成層圏に到着するまでには1カ月程度かかると言われている。表1にまとめた本研究で得られた大気寿命の結果より、これら4種のヨードフルオロカーボン類は大気中に放出しても、成層圏オゾンの破壊に繋がらないことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

Yukio Nakano, Shohei Matsuda, Takashi Ishiwata, Kinetics and mechanism of the gas-phase reaction of nitrate radical with phenol, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **in press**
DOI: 10.1007/s11144-016-1001-1

〔学会発表〕(計 5件)

Yusuke Shibata, Kosuke Watanabe, Yukio Nakano, Study of atmospheric removal processes of 1,1,1-trifluoro-2-iodoethane by the photolysis and the reaction with NO_3 , 第32回化学反応討論会, 大宮ソニックシティ(さいたま市), 2016年6月, ポスター番号: 1P15

柴田 裕介, 友松 まり, 中野 幸夫, 石渡 孝 題名: ジフルオロヨードメタンの光分解及び NO_3 との反応による大気除去過程に関する研究, 第9回分子科学討論会, 東京工業大学(東京都), 2015年9月, ポスター番号: 2P016

Yusuke SHIBATA, Shohei MATSUDA, Yukio NAKANO, Takashi ISHIWATA, Determination of the rate constant of the reaction of NO_3 radical with 1,1,1-trifluoro-4-iodobutane, 第31回化学反応討論会, 北海道大学(札幌市), 2015年6月, ポスター番号: 1P19

中野 幸夫, 松田 晶平, 八木 球美, 石渡 孝, NO_3 ラジカルとフェノールの反応からの大気中でのニトロフェノール生成過程の解明, 第7回分子科学討論会, 京都府テルサ(京都市), 2013年9月, ポスター番号: 3P010

Shohei Matsuda, Tamami Yagi, Yukio Nakano, Takashi Ishiwata, Study of the pressure dependence of the rate constant of the reaction of NO_3 with phenol using relative rate method, 第29回化学反応討論会, 東北大学(仙台市), 2013年6月, ポスター番号: 2P31

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 幸夫 (Yukio Nakano)

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号: 50364112