

## CHXCHO (X=F, Cl, Br)ラジカルの レーザー誘起蛍光スペクトル

(国環研・京大院理) ○猪俣 敏・今村隆史・増本一郎・佐藤あすか・鷲田伸明

【序】エチレン(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)と酸素原子(O(<sup>3</sup>P))の反応でビノキシラジカル(CH<sub>2</sub>CHO)が生成することはよく知られており、350nm 付近の紫外域に  $\tilde{B} - \tilde{X}$  遷移由来のレーザー誘起蛍光(LIF)が観測されている。このラジカルの特徴は、vinoxy 型(CH<sub>2</sub>=CH-O<sup>•</sup>)と formylmethyl 型(<sup>•</sup>CH<sub>2</sub>-CH=O)の二つの構造が共鳴しており、実際、ビノキシラジカルの C-O、C-C 伸縮振動の基準振動数(1543cm<sup>-1</sup>、957cm<sup>-1</sup>)はそれぞれ一重、二重結合の中間の値を取る。

我々はこれまでハロゲン化エチレンと酸素原子の反応で 4 種のハロゲン化ビノキシラジカル(CH<sub>2</sub>CFO、CHFCHO、CHClCHO、CHBrCHO)の LIF を見つけ、これらのラジカルの構造を決定してきた。しかし、2 位の H を 1 つ Cl で置換された塩化ビノキシラジカルの CHClCHO の検出には成功しているが、F に置換された CHFCHO は検出できていなかった。今回、ハロゲン化エチレン+OH 反応系でビノキシ型ラジカルが生成する反応経路を見出した。CHX=CHX (X= F, Cl, Br)+OH 系で調べたところ、X=Cl の場合、これまで報告した CHClCHO の LIF が見られ、X=F, Br の場合、新たな LIF が見つかった。分散スペクトルの解析の結果、新たに見つかった LIF は CHFCHO、CHBrCHO 由来のものと同定した。



【実験】16 種類のハロゲン化エチレンと OH の反応でビノキシラジカルあるいはハロゲン置換型ビノキシラジカルの生成が LIF によって観測された。ハロゲン化エチレンと酸素原子の反応によるビノキシラジカルあるいはハロゲン置換型ビノキシラジカルの生成を避けるため、本研究では OH のソースとして H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 248nm 光分解を用いた。



【結果と考察】図 1(a)に CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>+OH の系で得られた CH<sub>2</sub>CFO ラジカルの LIF 励起スペクトルを示す。反応(3)によって CH<sub>2</sub>CFO が生成するものと考えられる。



図 1(b)~(d)に CHX=CHX (X= F, Cl, Br)+OH 系で得られた LIF 励起スペクトルを示す。X=F の場合(図 1(b))、CH<sub>2</sub>CFO の 0-0 バンドとほぼ同じ位置(29867cm<sup>-1</sup>)にピークが現れたが、それ以外のピークは見つからなかったことから、このシグナルは CH<sub>2</sub>CFO 由来のものではなく、新たな発光種由来のものと結論づけた。実際、このピークの発光寿命は<20ns で、CH<sub>2</sub>CFO の 0-0 バンドの 81ns と異なる。次に X=Cl の場合(図 1(c))、CHClCHO ラジカルの LIF 励起スペクトルが得られた。このことから反応(4)が起こっていることが予想される。



また X=Br の場合(図 1(d))、これまで報告の無い新しい LIF 励起スペクトルであるが、スペクトルは CHClCHO のスペクトルを低波数側にシフトしたものとよく似ている。

本研究で得られた図 1(b)と(d)のスペクトルは、反応(4)の類推から、それぞれ反応(5)、(6)で生成する CHFCHO、CHBrCHO であることが予想された。



このことを確かめるために、それぞれのピークでの分散スペクトルを測定した。

図 1(b)の  $29867\text{cm}^{-1}$ での分散スペクトルにおいて、 $1580\text{cm}^{-1}$ の間隔をもつ振動準位のプログレッションが強くみられた。これはビノキシ型ラジカルの分散スペクトルの特徴である C-O 伸縮振動由来のプログレッションと考えられる。 $1580\text{cm}^{-1}$ はビノキシラジカルの値とほぼ等しく、また 2 位へのハロゲンの置換は C-O 伸縮振動の基準振動数に大きな影響を与えないというこれまでの結果から、図 1(b)のスペクトルを CHFCHO に同定するのは妥当と考えられる。 $1580\text{cm}^{-1}$ の基準振動数以外に、 $450$ 、 $580$ 、 $1450\text{cm}^{-1}$ の基準振動数があることが分散スペクトルの解析からわかった。ab initio 計算結果との比較から、 $29867\text{cm}^{-1}$ のピークは *trans*-CHFCHO に帰属するのがよさそうであることがわかった。このことは、CHClCHO でも *trans* 体が *cis* 体よりもシグナルが強い傾向と一致する。

図 1(d)に現れた 3 つのピークでの分散スペクトルの解析から、C-O 伸縮振動の基準振動数  $1590\text{cm}^{-1}$ のほかに  $400$ 、 $1120$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ の基準振動数が得られた。図 1(d)のスペクトルを CHClCHO の類推から *trans*-CHBrCHO と同定した。図 1(d)と同じスペクトルは  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CHBr}=\text{CHBr}$  と酸素原子との反応でも得られた(反応(7)、(8))。このことは Cl の場合と同様であった。CHFCHO はフッ化エチレンと酸素原子の反応では見つかっていなかったが、それは(1)CHFCHO のシグナルが非常に弱いこと(発光寿命が短い)、(2)シグナル強度の比較的強い  $\text{CH}_2\text{CFO}$  の 0-0 バンドとたまたま重なっていた可能性が考えられる。

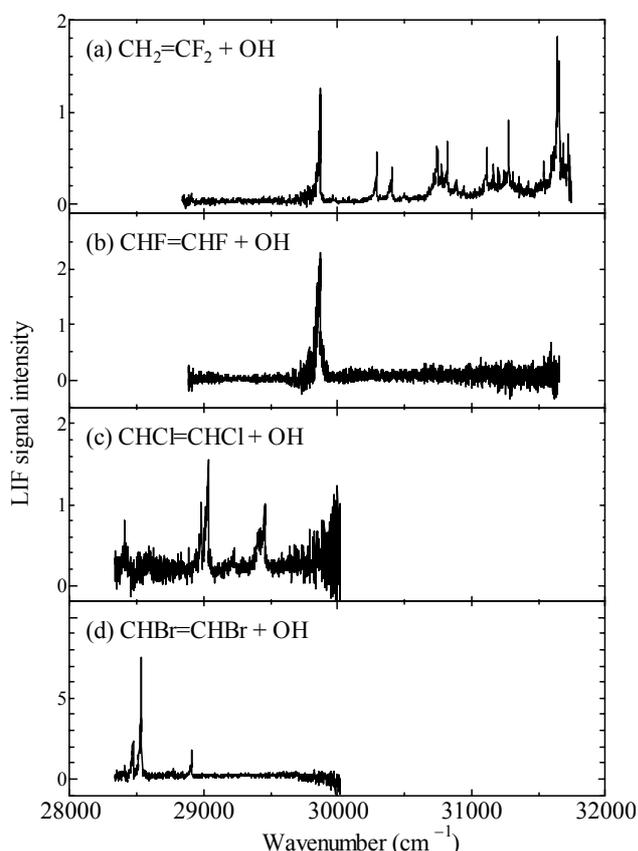
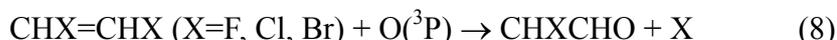
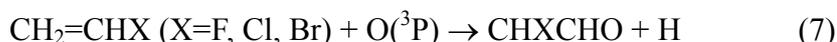


図1:(a)  $\text{CH}_2=\text{CF}_2+\text{OH}$ 系で得られた  $\text{CH}_2\text{CFO}$  の LIF スペクトル。  
(b)  $\text{CHF}=\text{CHF}+\text{OH}$ 系で得られた *trans*- CHFCHO の LIF スペクトル。  
(c)  $\text{CHCl}=\text{CHCl}+\text{OH}$ 系で得られた *trans/cis*-CHClCHO の LIF スペクトル。  
(d)  $\text{CHBr}=\text{CHBr}+\text{OH}$ 系で得られた *trans*- CHBrCHO の LIF スペクトル。