

### 3P100 光異性化反応 $\text{HFC}=\text{N}$ $\text{FC}=\text{NH}$ に関する理論的研究

(お茶大理<sup>1</sup>・埼玉大理<sup>2</sup>) 赤塚 真吏子<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup>, 高柳 敏幸<sup>2</sup>

【序】2002年、Misochkoらにより、低温アルゴンマトリックス中で  $\text{HCN}$  と  $\text{F}$  を反応させることにより  $\text{HFC}=\text{N}$  ラジカルが生成すること、および  $\text{HFC}=\text{N}$  ラジカルに 488.1 nm の波長のレーザーを照射することによって  $\text{FC}=\text{NH}$  ラジカル (trans-体) への異性化が起こることが報告された[1,2]。図1に本反応の概念図を示す。本異性化反応については、速度定数に大きな同位体効果が見られることと(図2参照)反応速度の温度依存性が小さいことから、電子励起状態におけるトンネル反応であると考察されているが、その詳細なメカニズムについては明らかになっていない。本研究では、電子励起状態における異性化反応  $\text{HFC}=\text{N} \rightarrow \text{FC}=\text{NH}$  に対して多参照摂動法に基づく理論計算を行い、トンネル反応の可能性を検証する。

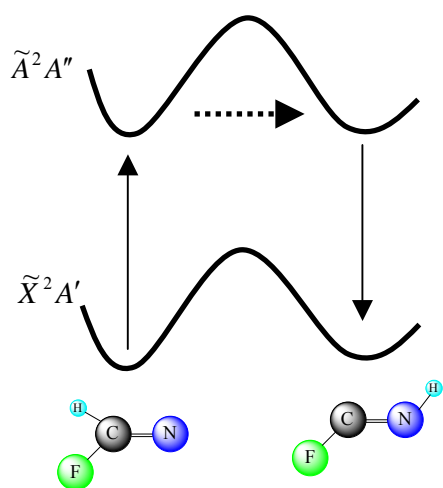


図1 . 光異性化反応  $\text{HFC}=\text{N}$   $\text{FC}=\text{NH}$  の概念図

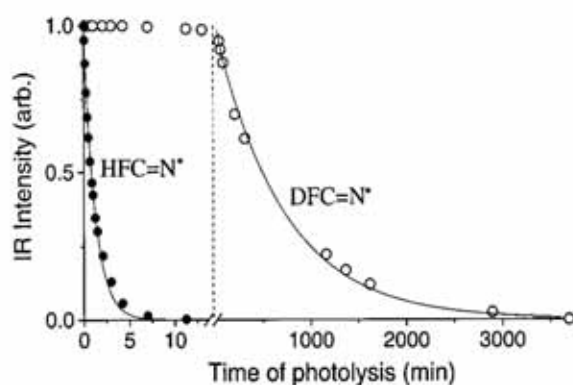


図2 . 実験により報告された  $\text{HFC}=\text{N}$ ,  $\text{DFC}=\text{N}$  の減少速度[2]

【計算方法】図1に示した  $\text{HFC}=\text{N}$ ,  $\text{FC}=\text{NH}$ 、および異性化反応の遷移状態に対し、電子基底状態に対しては RCCSD(T)法により、電子励起状態に対しては基底状態と励起状態を一对一で状態平均した多配置波動関数 (SA-CASSCF) に基づく多参照摂動法 (CASPT2) により、各電子状態における構造決定ならびに基準振動解析を行う。SA-CASSCF の active space は CI 係数の大きさに基づいて5電子5軌道とした。基底関数には cc-pVTZ を採用し、分子軌道法プログラム MOLPRO により計算を行う。電子励起状態での反応について固有反応経路を計算し、反応経路に直交した振動モードの零点振動エネルギーを加えて振動断熱ポテンシャルを決定する。WKB 法に基づいてトンネル確率を計算し、トンネル速度を見積もる。

【結果と考察】  $\text{HFC}=\text{N}$ ,  $\text{FC}=\text{NH}$  の安定構造は、基底状態、第一励起状態ともに  $C_s$  対称となり、電子状態の対称性はそれぞれ  $A'$ ,  $A''$  となる。遷移状態については、基底状態では  $C_s$  対称の構造が求まったが、励起状態では水素原子が面外にずれた  $C_1$  対称の構造となることがわかった。 $\text{HFC}=\text{N}$  は基底状態と励起状態で類似の構造をとるが、 $\text{FC}=\text{NH}$  では両電子状態で大きく構造が異なる。基底状態では  $\text{FC}=\text{NH}$  は  $\text{HFC}=\text{N}$  より 3 kcal/mol ほど不安定であるが、励起

状態では両分子のエネルギーはほぼ縮退し、トンネル効果が大きくなることが示唆された。また、励起状態における異性化反応の活性化エネルギーは、 $C_s$  対称（二次の鞍点）および  $C_1$  対称でそれぞれ 60, 54 kcal/mol と計算された。零点振動エネルギーを考慮すると、これらの値はそれぞれ 54, 52 kcal/mol となる。表 1 に各停留点の相対エネルギー値をまとめる。

表 1 . 各停留点の相対エネルギー (kcal/mol)

		HFC=N	TS ( $C_s$ )	TS ( $C_1$ )	FC=NH
$\tilde{X}^2A'$	断熱エネルギー	0	45	-	3.2
	零点準位	0	41	-	3.4
$2^2A$	断熱エネルギー	0	60	54	0.9
	零点準位	0	55	50	0.1

得られた振動断熱ポテンシャルに基づき、WKB 法によりトンネル確率を見積もったところ、一回の試行によるトンネル確率は非常に小さいが、反応座標につながる H-C-N 変角の振動数ならびに  $C_1$  の 2 つの等価な遷移状態の寄与を考慮すると、実験で測られた反応速度のタイムスケールでトンネル反応が十分起こりうることを示された。

## References

- [1] E. Y. Misochko, A. V. Akimov, I. U. Goldschleger, and C. A. Wight, *J. Chem. Phys.*, **116**, 10307 (2002).  
 [2] E. Y. Misochko, A. V. Akimov, I. U. Goldschleger, and C. A. Wight, *J. Chem. Phys.*, **116**, 10318 (2002).