

## ビノキシ型ラジカルの $\tilde{B} - \tilde{X}$ 遷移の回転構造シミュレーション

(産創研<sup>\*</sup>・国立環境研<sup>\*\*</sup>・豊橋技科大<sup>\*\*\*</sup>) ○山口真<sup>\*</sup>・猪俣敏<sup>\*\*</sup>・鷲田伸明<sup>\*\*\*</sup>

【序】 ビノキシラジカル( $\text{CH}_2\text{CHO}$ )は燃焼反応の中間体として多くの研究がなされているが、近年、酸素原子( $\text{O}(^3\text{P})$ )とオレフィンの反応やビニルエーテルの光分解により生成したハロゲン化およびメチル化ビノキシラジカルも数多く報告され、分光学的性質や生成反応機構が議論されている。さらに最近、OHラジカルとハロゲン化オレフィンの反応により、ハロゲン化ビノキシラジカルを高選択的に生成可能なことがわかり<sup>1)</sup>、酸素原子の反応などでは他のラジカルに隠れていた蛍光寿命の短い $\text{CHFCHO}$ ラジカルなどが新たに検出され、さらにBrを含むラジカルや、トリハロゲン化ビノキシも見出されたことにより、ビノキシ型ラジカルに共通した性質や反応機構が明らかになってきている。

これまで蛍光スペクトルの帰属は、励起スペクトルや分散スペクトルから基準振動数を求め、分子軌道計算による基準振動解析の結果を参照して行われてきた。しかし例えば $\text{CHFCHO}$ ラジカルなどでは、励起スペクトルに0-0バンドしか観測されず、基準振動数からの帰属が困難である。また置換数が多いラジカルでは定量的に満足できる基準振動解析を行うことも次第に難しくなる。

そこで、観察されたピークの回転構造のシミュレーションを基底および励起状態の電子状態計算に基づいて行い、実測と比較することで帰属を確認することを試みた。シミュレーションに必要な回転定数は、最適化構造から得られるので、基準振動解析よりも計算負荷ははるかに少なく済む。また演者らは、ビノキシ型ラジカルの電子状態はMRCI計算により定量的な議論が可能なことを既に報告しており<sup>2)</sup>、その水準の計算を行うことにより、遷移モーメントについても定量的な計算が可能であると期待される。

【計算方法】 電子状態計算はCOLUMBUS(Ver.5.9)を用い、PC(Xeon 2.8GHz, 2GB memory)で行った。基底関数はcc-pVDZを用い、平面構造での $\pi$ 軌道と面内軌道の4軌道5電子をactive spaceに用いてState Averaged CAS SCF計算を行い、その結果を参照配置としたMRCISD計算によるエネルギー勾配から構造最適化を行った。

【励起エネルギー】 図1にはビノキシ型ラジカルの $\tilde{B} - \tilde{X}$ 遷移エネルギーの実測値を計算値に対してプロットした結果を示す。両者の一致は非常によく、差は一例を除き0.1eV以内で、例えばCASSCF計算では再現できなかったF原子の置換数増加に伴うブルーシフトも再現できている。また遷移モーメントから求めた0-0 bandの輻射寿命は、図2に示すように蛍光寿命の実測値とよく一致したが、いくつかのラジカルでは実測値が計算値よりも小さく、0-0 bandでの前期解離機構の寄与が示唆される。

【回転構造シミュレーション】 回転定数は最適化構造から求めた。遷移モーメントは $\tilde{B}$ 状態の最適化構造での分子軌道を用いて計算した。回転構造のシミュレーションは非対称コマを仮定してプログラムSpecView<sup>3)</sup>により行った。 $\text{CH}_2\text{CFO}$

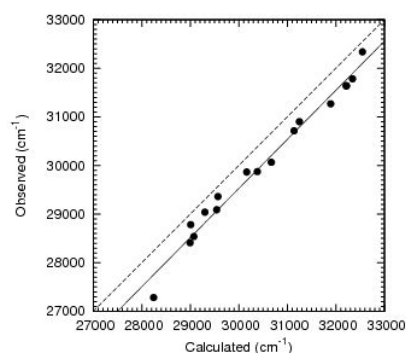


図1 励起エネルギーの計算値と実測値

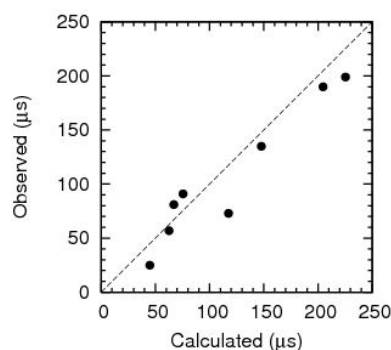


図2 蛍光寿命の計算値と実測値

および *trans*-CHFCHO ラジカルのシミュレーション結果を図3に示す。実測は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 248nm 光分解による OH ラジカルと CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> および CHF=CHF との反応により生成した CH<sub>2</sub>CFO と CHFCHO である。CH<sub>2</sub>CFO は非常にシャープなピークを示すのに対し、CHFCHO は低波数側になだらかに減衰するブロードかつ非対称なピークとなっているが、これらの特徴は回転定数および遷移モーメントの計算値を

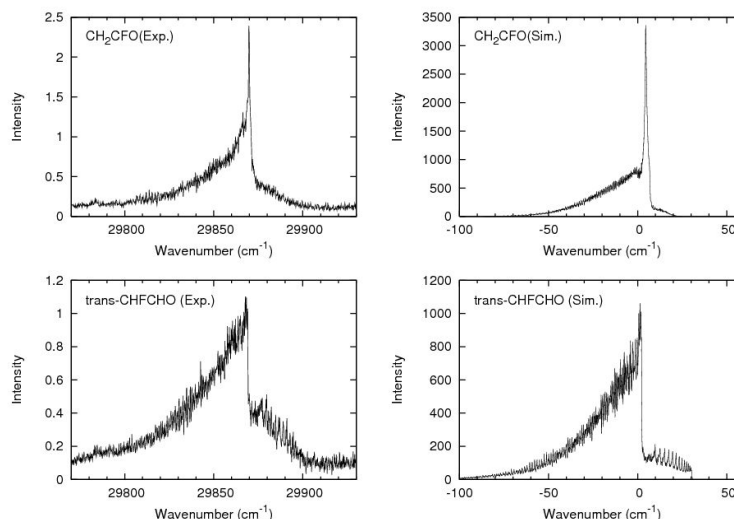


図 3 フッ化ビノキシラジカルの 0-0 バンドの回転構造

そのまま用いて行ったシミュレーションにより良く再現され、観察されたラジカルが *trans*-CHFCHO であることが確認出来た。さらに既往文献で報告されている CHClCHO、CHFCFO、CHClCFO ラジカルの 0-0 バンドの回転構造のシミュレーションも行った。場合によっては最適化構造または回転定数を微調整することが必要であったが、観察された回転構造をシミュレーションにより再現することができた。

【前期解離機構】ビノキシ型ラジカルの蛍光励起スペクトルは 0-0 バンドから高エネルギー側で急速に減衰する閾値を示すが、これは非平面型構造で  $\tilde{A}$  状態への非断熱遷移が著しく促進されるためと解釈されている。一連のビノキシ型ラジカルはそれぞれ異なるしきい値を示すが、これが  $\tilde{B}$  状態への

非平面型構造への異性化障壁の高低に対応しているかを調べ、上記の緩和機構の妥当性を検討した。構造最適化計算の結果、いずれのラジカルでも非平面の最適化構造が得られたが、平面の最適化構造とのエネルギー差を実測の蛍光消失の閾値と比較したところ、表に示すように両者はよく対応していることがわかった。全般に 2-モノ置換型は無置換の場合よりも計算、実測ともに小さい値を示し、特に CHFCHO では非平面構造の方が安定となる計算結果が得られたが、このことはラジカルの蛍光寿命が非常に短いこととよく対応している。例外は CH<sub>2</sub>CClO で、計算結果では無置換型よりも高い閾値を示したが、実験的には蛍光スペクトル中には検出されていない。CH<sub>2</sub>CClO の回転構造のシミュレーション結果を参照しながら、Cl 原子を含む実験系での蛍光スペクトルを再度調べたものの、帰属可能なピークは見つからなかったことから、これまで推測してきたように、CH<sub>2</sub>CClO では 0-0 バンドを含め非常に速い無輻射遷移過程が上記の機構とは別に存在しているものと考えられる。

【謝辞】CHFCHO の蛍光スペクトルは増本一郎氏(京大院理(当時))による。

【参考文献】1)増本一郎、京都大学修士論文(2004)。2)山口他、化学反応討論会(2004)。3)SPECVI EW by V.L. Stakhursky, <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~vstakhur>

	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	Threshold (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> CHO	1326	1190
CH <sub>2</sub> CFO	3830	>2700
CH <sub>2</sub> CClO	3275	not obs.
CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	2410	2800
<i>trans</i> -CHFCHO	-277	<100
<i>trans</i> -CHClCHO	634	1550
<i>trans</i> -CHBrCHO	652	500
<i>trans</i> -CH <sub>3</sub> CHCHO	759	900

表 平面/非平面最適化構造のエネルギー差(左)と蛍光消失の閾値(右)