

C₂H₄-SO₂ 錯体の低温マトリックス環境下での光化学反応

(2) 反応機構の検討

(産総研¹、東京電機大学²) ○伊藤文之^{1,2}、面川駿宏²、宮崎淳²

Photoreactions of the C₂H₄—SO₂ complex in a low-temperature matrix (II): A pursuit of reaction pathways (¹AIST, ²Tokyo Denki University) ○Fumiyuki Ito,^{1,2} Toshihiro Omokawa,² Jun Miyazaki²

We explored the reaction pathways of C₂H₄—SO₂ complex following UV excitation via S₁-S₀ transition (250-300 nm) by using density functional calculations. The details will be presented in the conference.

Keywords : Matrix-isolation; density functional theory; infrared spectroscopy; T₁ state

我々は昨年の本学会において、低温アルゴンマトリックス中におけるエチレン C₂H₄ と二酸化硫黄 SO₂ の光誘起反応生成物の赤外分光と、密度汎関数法による同定について発表を行った¹⁾。本研究では、光励起に伴い SO₂ が項間交差により S₁→T₁ 緩和を行ってから C₂H₄ と反応するという仮定の下に反応機構の検討を行ったので、その結果について発表する。

まず B3LYP-D₃/6-31+G(d) レベルで S₀ 状態における C₂H₄—SO₂ 錯体の構造最適化を行った。得られた構造は FTMW 分光²⁾で得られたものとよく一致した。SO₂ の S₁(¹B₁)→T₁(³B₂)緩和は数百 fs 程度で進行する事から³⁾、同錯体の T₁ 状態の構造最適化を Frank-Condon 状態から行い、T₁ の安定構造を探索した。その結果、3 個の安定構造を得た (図 1)。安定性の順位は分散力補正の有無に依存しなかった。C₂H₄ に SO₂ が酸素原子側で求電子付加したバイラジカルが最安定であり、我々が先に同定した反応生成物 (図 2) の T₁ 状態と同一であることがわかった。詳細は当日発表する。

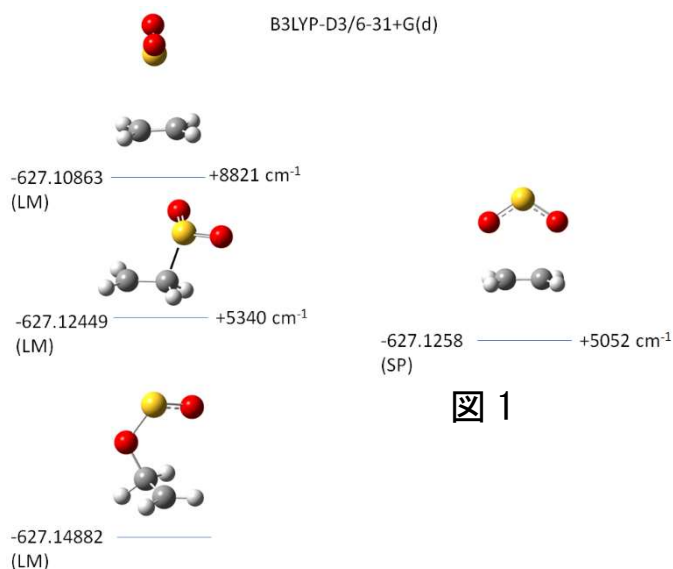


図 1

生成物 (図 2) の T₁ 状態と同一であることがわかった。詳細は当日発表する。

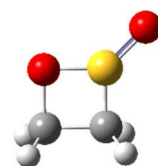


図 2

1) 日本化学会第 103 春季年会、K201-4am-01. 2) Andrews *et al.*, J. Chem. Phys. 93, 7030 (1990). 3) Mai, Marquetand, Gonzalez, J. Chem. Phys. 140, 204302 (2014).