

ビニルチオラジカル, CH₂CHS, のマイクロ波分光(東大院総合¹, シドニー大化学²) 徳増 孝信¹, 中島 正和², 住吉 吉英¹, 遠藤 泰樹¹

【序】 エチレンの水素原子核の1つが16族原子核に置き換わった分子は、分子平面外に不対電子を持つ²A'の電子基底状態をとっている。また、このラジカルには不対電子が末端炭素上もしくは16族原子核上に存在する2つの共鳴状態が考えられる。このうち、末端が酸素原子であるビノキシラジカルは、遠藤ら[1]のミリ波領域の純回転スペクトルの研究により超微細相互作用レベルまで解析が行われている。一方、末端が硫黄原子であるビニルチオラジカル(図1)は、中島ら[2]によって研究されているが、そこでは超微細相互作用まで含めた解析は行なわれていなかった。そこで今回の研究では、超微細相互作用定数から不対電子の電子密度について詳細な議論を行なうことを目的とし、ビニルチオラジカルの回転スペクトルに対して超微細分裂レベルまで考慮した解析を行い、決定された超微細相互作用定数をビノキシラジカルと比較した。

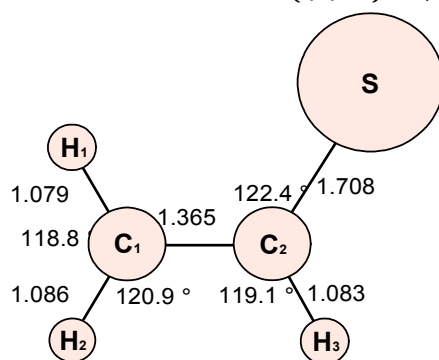


図1 ビニルチオラジカルの構造[2]

【実験】 スペクトルの観測には FTMW 分光法および mmW - FTMW 二重共鳴分光法を用いた。サンプルには硫化エチルビニル (C₂H₅-S-CH=CH₂) を Ar ガスで 0.4% に希釈したものをを用い、パルス放電ノズル中で 1.3kV の電圧で放電を行なうことでビニルチオラジカルを生成した。

【解析】 ビニルチオラジカルは非等価な3つの水素原子核を持ち、それによる超微細相互作用によって準位は非常に複雑に分裂する。スペクトルの解析にはハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{cd} + \hat{H}_{SR} + \hat{H}_{SR-cd} + \hat{H}_{hfs}$$

を用いた。特に超微細相互作用項には3つの水素による項の和

$$\hat{H}_{hfs} = \hat{H}_{hfs}[H_1] + \hat{H}_{hfs}[H_2] + \hat{H}_{hfs}[H_3]$$

$$\hat{H}_{hfs}[H_j] = a_F^j (\hat{S} \cdot \hat{I}) + T_{aa}^j \hat{S}_a \hat{I}_a^j + T_{bb}^j \hat{S}_b \hat{I}_b^j + T_{cc}^j \hat{S}_c \hat{I}_c^j + \frac{T_{ab}^j}{2} (\left[\hat{S}_a, \hat{I}_b^j \right]_+ + \left[\hat{S}_b, \hat{I}_a^j \right]_+), \quad j=1,2,3$$

を用いた。

解析したスペクトルは 20 から 80GHz の領域の、 $N=2-1$ と $N=3-2$ の a-type 遷移、および $1_{10}-1_{01}$ 、 $2_{11}-2_{02}$ 、 $2_{12}-1_{01}$ の3つの b-type 遷移である。3つの b-type 遷移はいずれも遠藤研究室の FTMW 分光装置によって測定することのできない 40GHz 以上の領域に存在し、二重共鳴分光法を組み合わせることによって得られたスペクトルである。

最小2乗解析の結果、微細、超微細分裂も含めて 155 本のスペクトルを残差 9.3kHz で再現でき、回転、スピン回転、超微細相互作用定数を含む合計 24 個の分子定数を決定した。3つの水素のラベリングは、フェルミ接触定数の符号、および双極子-双極子相互作用定数が対角化される

テンソル主軸のうち値が正となる軸が、不對電子が存在すると考えられる C₁ - C₂ - S 方向をむくという点を利用して行った。フェルミ接触定数より H₃ を、双極子 - 双極子相互作用定数より H₁、H₂ を決定した。得られた分子定数を、中島ら [2] による回転定数およびスピン回転相互作用定数と、Gaussian 03 で行なった QCISD/cc-pVTZ レベルの *ab initio* 計算によるフェルミ接触定数および双極子 - 双極子相互作用定数とあわせて表 1 に示す。今回の結果はこれらの数値とかなり良く一致している。

H₁、H₂ のフェルミ接触定数が負の値を持つことは、ビノキシラジカルの場合 [1] と同様に C₁ 上の不對電子と C - H 結合の電子との間の分極機構によって説明できる。また、C₁ の不對電子密度は、H₁、H₂ のフェルミ接触定数に対し、分極機構によって生じるフェルミ接触定数と隣接炭素原子核の軌道上の不對電子密度 ρ との関係を与える McConnell の式

$$a_F = Q\rho$$

を適用して求めることができる。式中の比例定数 Q には、類似の平面構造を持つ CH₂F [3] などに対する既知の分子定数 $a_F[H]$ 、 $\rho[F]$ を利用して求めた値を用いた。その結果、C₁ 上の不對電子密度の値として 42% が得られた。この値は、ビノキシラジカル の不對電子密度、80% 弱の半分程度であり、ビノキシラジカルに比べビニルチオラジカル の場合は末端の硫黄上の不對電子密度がより大きくなっていることが考えられる。これは、ビノキシラジカル の場合はより電気陰性度の大きい酸素原子による逆供与が強く働く為、酸素上の不對電子密度が低下しているが、硫黄原子の場合には逆供与があまり働かないからであると考えられる。

表 1 ビニルチオラジカル の分子定数

(単位は MHz、括弧内は 1)				present	<i>ab initio</i>
	present	中島ら [2]			
A	55818.4026(39)	55816.35(198)	a_F^1	- 31.3509(57)	- 30.871
$(B+C)/2$	5984.01486(90)	5984.142(47)	T_{aa}^1	12.7988(85)	12.847
$(B-C)/2$	322.6872(21)	321.23(34)	T_{bb}^1	- 13.4107(120)	- 13.346
Δ_N	0.002828(61)		T_{ab}^1	- 9.254(53)	- 12.472
Δ_{NK}	- 0.03745(132)		a_F^2	- 29.3479(51)	- 28.659
ϵ_{aa}	- 18543.0288(101)	- 18549.7(52)	T_{aa}^2	- 12.9438(87)	- 14.219
$(\epsilon_{bb} + \epsilon_{cc})/2$	- 110.1992(30)	- 121.28(89)	T_{bb}^2	13.6939(90)	15.161
$(\epsilon_{bb} - \epsilon_{cc})/2$	- 179.3070(99)	- 185.7(45)	T_{ab}^2	- 0.985(55)	- 2.678
$ \epsilon_{ab} + \epsilon_{ba} /2$	1341.710(34)	1361(83)	a_F^3	4.6010(49)	6.186
Δ_N^S	- 0.00171(36)		T_{aa}^3	4.3094(105)	6.362
Δ_{NK}^S	- 0.1764(30)		T_{bb}^3	- 0.1762(116)	- 2.135
Δ_K^S	0.0634(126)		T_{ab}^3	- 0.022(54)	1.532
				0.0093	

【References】

- [1] Y. Endo, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **83**, 2026 (1985)
- [2] M. Nakajima, A. Miyoshi, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, *J. Chem. Phys.* **126**, 044307 (2007)
- [3] Y. Endo, C. Yamada, S. Saito, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **79**, 1605 (1983)