

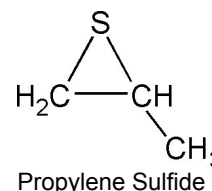
1-メチルビニルチオラジカルのレーザー分光

(東大院総合¹, 群馬大院工², 東大院工³)○中島 正和¹, 住吉 吉英², 三好 明³, 遠藤 泰樹¹

【序】酸素原子と不飽和炭化水素の反応でビノキシラジカルが生成するのと同様、硫黄原子とエチレンの反応でビニルチオラジカル(CH_2CHS)が生成することが知られている^[1]。このビニルチオラジカルの生成は、硫黄原子がエチレンの2重結合に挿入することで生じる高励起状態のエチレンスルフィド($\text{cyclic-C}_2\text{H}_4\text{S}$: チイラン)が解離するという機構で説明されている。また、チイラン類(エチレンスルフィド・プロピレンスルフィド)の光解離でも $\text{C}_2\text{H}_3\text{S}$ が生成することが知られている^[2]。

これまで我々のグループでは、ビニルチオラジカルの分子分光研究を進めてきた^[3]。この過程において、プロピレンスルフィドの光解離により CH_2CHS ラジカルの生成を試みたところ、明らかに CH_2CHS とは異なった不安定化学種の電子スペクトルが観測された。チイラン類の光解離生成物の同定は、それらが不飽和炭化水素と硫黄原子の反応中間体であるという観点からも興味深い。そこで、プロピレンスルフィドの光解離で観測された新しい不安定化学種を分子分光学的手法で同定することを目的として研究をおこなった。

【実験】本研究では、ラジカル種の生成に光解離法ではなく放電法を用いた。プロピレンスルフィドをバッファーガスである Ar で約 1% に希釈したサンプルガスをパルス放電ノズルで放電し、真空槽中に噴出することで、フリージェット中にラジカルを生成した。電子励起スペクトルの測定には LIF 法を用いた。また、0.5m の分光器を用いて、単一振動準位(SVL)からの発光スペクトルの測定もおこなった。



【結果と考察】プロピレンスルフィドの放電中においても、光解離生成物のスペクトルと同じ位置にバンドが観測されたことから、目的とする不安定化学種が生成していることを確認した。図 1 に超音速ジェット中における放電生成物の LIF 励起スペクトルを示す。図中において最もエネルギーの低いバンド(Band A)が電子遷移のオリジンバンドであると考えられる。観測されたバンドのほとんどは 340 、 374 、 657 cm^{-1} の 3 つの振動モードのみで帰属することができた。測定した SVL 発光スペクトル中でも、基底電子状態の 355 、 403 、 683 cm^{-1} の 3 つの振動モードが Franck-Condon 活性であることがわかった。また、スペクトルはエチレンスルフィドやプロピレンオキシドの放電中では観測されないことから、メチル基と硫黄を含んだ分子に由来していると考えられる。

図 2 にはオリジンバンドの高分解能スペクトルを示した。スペクトルは複雑で、各回転線までを完全に分離できてはいないが、平行遷移であることが確認できる。また、回転線の間隔から、分子の実効回転定数が 0.1 cm^{-1} 程度であることがわかった。この実効回転定数は、直線炭素鎖分子である C_3S の回転定数(2890 MHz)^[4]に近い値であることから、今回観測された分子も炭素原子 3 個と硫黄原子 1 個を含

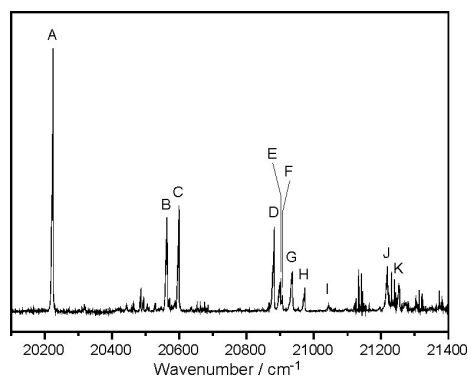


図 1: 1-methylvinylthio radical の LIF 励起スペクトル

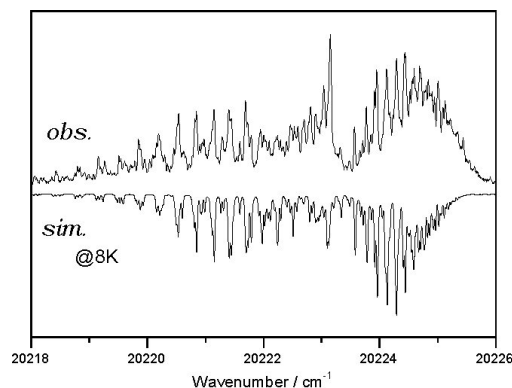


図 2: 1-methylvinylthio radical オリジンバンドの高分解能 LIF 励起スペクトル

んでいると思われる。また、オリジンバンドの位置 (20223 cm^{-1}) が CH_2CHS の $\tilde{B}-\tilde{X}$ 遷移 0_0^0 バンド (21820 cm^{-1}) に近いことから、スペクトルがビニルチオラジカルのメチル置換体起因していると考えた。

メチルビニルチオラジカルには 1-メチル、*trans*-2-メチル、*cis*-2-メチルの 3 種の異性体が存在する。価電子数の等しいビノキシラジカルについてはこの 3 種の同位体の電子励起スペクトルが観測されており、それぞれのオリジンバンドの位置は、ビノキシラジカル自身のオリジンバンド位置から、それぞれ -1500 、 $+304$ 、 $+577\text{ cm}^{-1}$ だけシフトすることが知られている^[5]。ビニルチオラジカルについても同様のシフトが観測されると考えれば、観測された分子が 1-メチルの異性体である可能性が高い。更なる考察のため、それぞれの異性体についての分子軌道計算をおこなった。

RS2(Rayleigh-Schrödinger 摂動法)/cc-pVTZ により 3 種のメチルビニルチオラジカルについて、基底および励起電子状態 (\tilde{B}) の構造最適化と調和振動数を計算した。得られた振動数はすべて実数であった。それぞれの最適化構造における MRCISD(+Q)/cc-pVTZ エネルギーと RS2/cc-pVTZ における調和振動数から、電子遷移エネルギー T_0 の値を算出した。理論計算の結果を表 1 に示す。 T_0 については 1-メチル異性体が実験値と最も近いことがわかる。また、振動数についても 1-メチル異性体のみが実験から決定された 3 つの振動数を再現している。したがって、今回観測したスペクトルは 1-メチルビニルチオラジカルに由来するものであると結論した。

図 2 には分子軌道計算による 1-メチル異性体の最適化構造を用いて得られたオリジンバンドの回転構造のシミュレーションを示してある。MRCI/cc-pVTZ レベルでの電子遷移双極子モーメントの方向が a 軸にほぼ一致することから、シミュレーションでは a -type 遷移のみを考慮している。シミュレーションが観測された回転構造をよく再現していることから、スペクトルが 1-メチルビニルチオラジカルのものであることが確認できる。発表では Franck-Condon 計算に基づいて、電子スペクトルの振動構造までを詳細に議論する予定である。

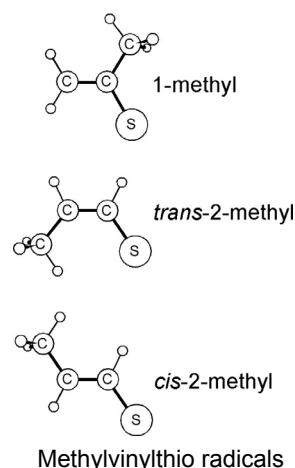


表 1: *ab initio* 計算結果 (MRCISD(+Q)/cc-pVTZ//RS2/cc-pVTZ)

	1-methyl	<i>cis</i> -2-methyl	<i>trans</i> -2-methyl	exp.
電子遷移エネルギー (T_0) / cm^{-1}	20587	21402	22157	20223
振動数 / cm^{-1} (800 cm^{-1} 以下の振動のみ抜粋)				
X-state				
C ₃ S 面内	350 401 699	245 567	265 438	[355] [403] [683]
C ₃ S 面外	26 406 484	170 334 713	132 228	
B-state				
C ₃ S 面内	330 364 672	202 516 791	252 385	[340] [374] [657]
C ₃ S 面外	81 246 389 561	68 181 386 633	96 124 486 632	

References:

- [1] F. Leonori *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 4701 (2009). [2] F. Qi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 148 (2001). F. Qi and A.G. Suits, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11017 (2002). [3] M. Nakajima *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 044307 (2007). *ibid.* **131**, 104310 (2009). [4] S. Yamamoto *et al.*, *Astrophys. J.* **317**, L119 (1987). [5] S. Williams *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 9906 (2000). *ibid.*, 10131 (2000).