

1A17

アレニロキシラジカル (CH₂=CCHO) のマイクロ波分光

(東大院総合) ○梅木博也、中島正和、遠藤泰樹

The microwave spectroscopy of allenyoxy radical (CH₂=CCHO)

(The University of Tokyo) ○Hiroya Umeki, Masakazu Nakajima, Yasuki Endo

【序】アレニロキシラジカル (CH₂=CCHO) は、不飽和炭化水素の一つであるアレン (CH₂=C=CH₂) と O (³P) の反応過程において中間体として存在することが報告されており [1,2]、燃焼化学や大気化学の観点から注目されている。またこのラジカルは、ビノキシラジカル (CH₂CHO) やビニルチオラジカル (CH₂CHS) と同様に、電子基底状態でアレニロキシ型 (CH₂=C=CH- $\dot{\text{O}}$) とフォルミル型 (CH₂= $\dot{\text{C}}$ -CH=O) の 2 つの共鳴状態が存在し、その実際の電子状態に関して興味を持たれる。しかし、この分子に関する分光学的な研究はこれまで行われておらず、その幾何学的構造や電子状態に関してほとんど明らかになっていなかった。そこで本研究では、フーリエ変換型マイクロ波分光法によりこの分子を直接検出するとともに、そのとき得られる回転スペクトルを解析することで分光パラメータを決定し、分子内の不對電子分布や幾何学的構造に関する知見を得ることを目指した。

【*ab initio* 計算および実験】実験に先駆け、*ab initio* 計算により構造パラメータ、分光パラメータおよび永久双極子モーメントを予測した。構造パラメータおよび双極子モーメントの計算には RCCSD(T)法、分光パラメータの計算には QCISD 法と MP2 法を採用し、基底はいずれも cc-pVTZ を使用した。予測された平衡構造を分子軸および不對電子軌道と併せて図 1 に描いた。今回行った計算では、中心炭素上に最も大きなスピンドensityがあると予測された。また、双極子モーメントは $\mu_a = 2.83$ D、 $\mu_b = 1.30$ D と見積もられ、*a*-type 遷移、*b*-type 遷移ともに十分な強度で観測できる可能性があることが分かった。

次に実験系について説明する。本実験では、メトキシアレン (CH₂=CCH-O-CH₃) を Ar で 0.3 % に希釈した気体を背圧 3atm で真空チャンバー中に噴射すると同時に、1.1 kV (ロード抵抗: 30 k Ω) で放電することで超音速ジェット中に CH₂=CCHO を生成した。*a*-type 遷移の観測には通常の FTMW 分光法を利用し、比較的遷移周波数が高い *b*-type 遷移の観測にはマイクロ波-ミリ波 2 重共鳴法を適用した。この分子のスペクトルは 3 つの水素核による複雑な超微細構造を持つため、マイクロ波の伝播方向とジェットの噴射方向を平行にとることでスペクトルのドップラー広がりを抑え、ライン同士の重なりを小さくした。また、アレンと O (³P) の反応による CH₂=CCHO の生成を確認するために、試料としてアレン 0.5 % / N₂O 1% / Ar の混合気体を使用した測定も行った。

【解析】分子軌道計算から CH₂=CCHO は、図 1 に示したように C_s 対称性を持つと予測された。この予測から我々は、メチレン基の 2 つの水素核 (H₁, H₂) を非対角項を除いて等価なものとして扱うことができると考えた。すなわち、この分子の回転スペクトルの超微細分裂パターンを再現するためには 2 つの核スピンによる相互作用を考慮すれば良いとした。よって今回、超微細相互作用項を記述する際に次のカップリングスキームを採用した。

$$J = N + S, \quad F_1 = J + I_1, \quad F = F_1 + I_2, \quad I_1 = I(H_1) + I(H_2), \quad I_2 = I(H_3)$$

このカップリングスキームに基づき、超微細相互作用項として以下のハミルトニアンを使用した。

$$\hat{H}_{hfs} = a_F^{(H_1, H_2)} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{T}^{(H_1, H_2)} \cdot \mathbf{S} + a_F^{(H_3)} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_2 + \mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{T}^{(H_3)} \cdot \mathbf{S}$$

回転項、遠心力項、スピン回転項は2重項状態の Watson の *A*-reduced ハミルトニアンを用いた。

【結果と考察】今回、*a*-type 遷移 ($1_{01}-0_{00}$, $2_{02}-1_{01}$, $2_{11}-1_{10}$, $2_{12}-1_{11}$, $3_{03}-2_{02}$, $3_{12}-2_{11}$, $3_{13}-2_{12}$) と *b*-type 遷移 ($2_{12}-1_{01}$) をそれぞれ 96 本、32 本観測した。図 2 に今回観測したスペクトルの一例を示した。アレン 0.5 % / N₂O 1% / Ar の混合ガスを使用した測定でも、CH₂=CCHO のスペクトルを確認することができたが、試料としてメトキシアレン 0.3 % / Ar を使用したときに比べ、スペクトル強度が 1 / 12 だった。観測された全てのラインの遷移周波数に対して最小自乗解析を行い、計 17 個の分子定数を決定した。決定した分子定数を分子軌道計算の予測値と併せて表 1 にまとめた。解析の標準偏差 (10.5 kHz) は本研究室の FTMW 分光器の測定誤差と同程度であり、3 つの水素核によるスペクトルの複雑な分裂パターンを精密に再現できたと言える。このことから、CH₂=CCHO の系における超微細相互作用は、実効的に 2 つの核スピン (\mathbf{I}_1 , \mathbf{I}_2) の相互作用により表現できることが分かった。また、回転定数の実験値が計算値と良い一致を示すことから図 1 の構造は実際の分子の構造に非常に近いと推察される。超微細定数についても実験値と計算値が良い一致を示すことから、中心炭素上に最も大きなスピン密度があるという *ab initio* 計算の予測が妥当であると考えられる。さらに、計算で見積もられた結合距離を典型的な炭素-炭素間および炭素-酸素間の結合距離と比較すると、C₂-C₃ 結合は単結合と 2 重結合の中間的な性質を持ち、C₃-O 結合は大きな 2 重結合性を持つことが分かる。

以上の考察から、CH₂=CCHO の系では電子基底状態においてアレニロキシ型 (CH₂=C=CH- \dot{O}) よりフォルミル型 (CH₂= \dot{C} -CH=O) の方が支配的であると結論した。

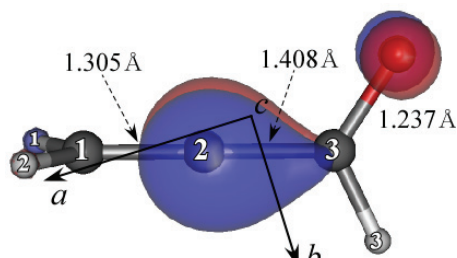


図 1 最適化構造と SOMO。

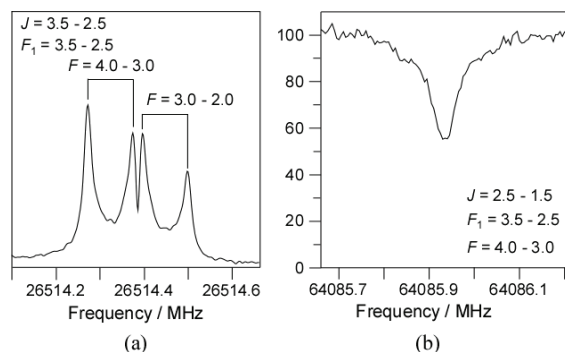


図 2 観測されたスペクトル。(a) $3_{03}-2_{02}$ 、(b) $2_{12}-1_{01}$

[1] A. M. Schmoltner *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **99**, 3, (1993)

[2] F. Leonori *et al.*, *J.Chem.Phys.Lett.*, **3**, 75, (2012)

表 1 決定した分子定数 / MHz

	Obs.	Calc.
<i>A</i>	51282.021(4)	51534.128 ^a
<i>B</i>	4544.266(1)	4495.702 ^a
<i>C</i>	4295.180(1)	4256.003 ^a
Δ_N	0.00205(5)	
Δ_{NK}	0.1179(5)	
ϵ_{aa}	-500.24 (2)	-730.25 ^b
ϵ_{bb}	-40.80(3)	-62.12 ^b
ϵ_{cc}	-0.76(2)	3.71 ^b
Δ_N^S	0.0036(3)	
Δ_{NK}^S	0.037(6)	
δ_N^S	0.0036(5)	
$a_F(H_1, H_2)$	136.209(4)	115.926 ^c
$T_{aa}(H_1, H_2)$	5.714(9)	6.461 ^c
$T_{bb}(H_1, H_2)$	-3.29(1)	-3.74 ^c
$a_F(H_3)$	-1.031(6)	-2.231 ^c
$T_{aa}(H_3)$	3.03(1)	5.01 ^c
$T_{bb}(H_3)$	1.75 (2)	0.56 ^c
σ_{fit}	0.0105	

^aRCCSD(T)、^bMP2、^cQCISD