

メチル・ビニル・クリーギー中間体の FTMW 分光

(台湾交通大応用化学) ○遠藤泰樹・鐘晨安・李遠鵬

FTMW spectroscopy of methyl vinyl Criegee intermediate

(National Chiao Tung University, Taiwan) Y. Endo, C. -A. Chung, Y. P. Lee

Pure rotational transitions of the methyl-vinyl Criegee intermediate have been observed. Among four possible isomers for this species with energy less than 3 kcal/mol, only the lowest energy isomer, the *syn-trans* isomer was detected. Thirty rotational transitions with internal rotation splitting for the methyl top were observed. The observed frequencies were analyzed by the XIAM program, yielding the internal rotation barrier to be $702.8(28) \text{ cm}^{-1}$, which reasonably agrees with that of an *ab initio* calculation 680 cm^{-1} at CCSD(T)/cc-pVTZ.

序) $\text{R}_1\text{R}_2\text{COO}$ の分子式で表される化合物は、炭化水素のオゾン酸化により生成する中間体として大気科学で重要な役割を果たすとして、このオゾン酸化反応の提唱者の名前を取り、クリーギー中間体と呼ばれている。我々はこれまで飽和炭化水素置換された系を炭素数が 4 個の系まで網羅的に観測し、構造異性体、回転異性体の存在比やメチル基の内部回転障壁の大きさなどを明らかにしてきた。しかしながらこれまで観測された炭化水素置換体はすべて飽和炭化水素の系であった。最近になって Lester らのグループが 1,3-diiodo-but-2-ene の光解離生成物と酸素との反応でメチル・ビニル置換クリーギーを生成し、赤外アクション分光法によりそのスペクトルを観測したことを報告している(1)。しかしながら、彼らの実験は CH 伸縮振動の 2 倍音を低分解能で観測したものであり、その構造などについての詳細な結果は得られていない。分子軌道計算により、この分子には 3 kcal/mol までのエネルギー領域に 4 つの構造異性体が存在することが知られている。今回我々は、FTMW 分光法を用いてこの分子種を検出し、4 つの異性体の相対的な生成量を決定することを目指した。

計算) DFT 計算により 4 つの異性体の構造とその相対的なエネルギーが計算されていたが(1)、マイクロ波分光に見合う精度の予測をするため CCSD(T)/cc-pVTZ レベルの計算を行い、回転定数と相対エネルギーを計算した。また、それぞれの異性体についてメチル基の内部回転障壁の大きさと双極子モーメントの大きさも計算した。この分子は、分子式 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{OO}$ と表すことができ、OO とビニル基の相対的な向きにより *trans*-と *cis*-の異性体が、さらに OO と CH_3 の向きによりそれぞれが *syn*-と *anti*-の異性体を持つ。4 つの異性体の計算結果を表 1 に示す。表で見るとおり、このうち図 1 に示す *syn-trans* 異性体が最も安定であり、*syn-cis*、*anti-trans*、*anti-cis* がこの順で高エネルギーの異性体として存在

する。

表 1. メチル・ビニル・クリーギーの 4 つの異性体

		<i>syn-trans</i>	<i>syn-cis</i>	<i>anti-trans</i>	<i>anti-cis</i>
実験) Lester らは 1,3-diiodo-but-2-ene の光解離生成物と O_2 とを反応させてメチル・ビニル・クリーギーを生成した。本実験ではこの親分子と O_2 をアルゴンに希釈した混合気体	ΔE /kcal/mol	0.0	1.86	2.85	2.86
	V_3 / cm^{-1}	680.3	871.2	494.5	279.2
	A /MHz	8716	6573	5574	4792
	B /MHz	2364	2760	2967	3632
	C /MHz	1881	1967	1960	2093
	μ_a /Debye	4.26	3.27	4.44	2.11
	μ_b /Debye	1.14	2.60	1.76	3.59

をパルス放電ノズルで放電して、目的のクリーギー中間体を生成することにした。この親分子には、*Z*-体と *E*-体の二つの異性体が存在し、*Z*-体が約 2 kcal/mol 安定である。今回用いた試料は *Z*-体のものである。Ar 中に 0.2% の O₂ を希釈した試料気体を、液体の (*Z*)-1,3-diiodo-but-2-ene を入れた試料溜に通した後に、パルス放電ノズルから真空チェンバー中に超音速ジェットとして吹き出し、ジェットの噴出に同期してパルス放電を行うことで目的の分子を生成した。それぞれの異性体に対して予測された遷移周波数の前後 500 MHz の領域で、パルス放電をしたスペクトルと放電を切ったスペクトルをそれぞれ観測し、放電生成物の遷移を拾い出した。このようにして観測されたスペクトルから

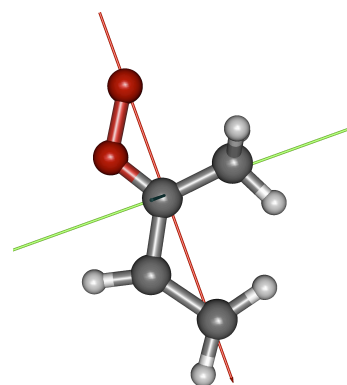


図 1. メチル・ビニル・クリーギー *syn-trans* 異性体の構造

容易に *syn-trans* 異性体のスペクトルを拾い出すことができた。観測したスペクトルの一例を図 2 に示す。それぞれの遷移はメチル基の内部回転により 2 本に分裂していた。図で大きな分裂は、ドップラー分裂によるもので、小さな分裂が内部回転によるものである。この異性体に対しては、12–25 GHz の領域で 30 本の遷移を観測した。

解析と考察 観測した遷移は、XIAM プログラムパッケージ(2)を用いて内部回転を含めて最小自乗解析した。決定した分子定数を表 2 に示す。得られた回転定数は、分子軌道計算の結果と良く一致し、このスペクトルを与えているのが *syn-trans* 異性体であることを確定することができた。また、決定した内部回転障壁の大きさも分子軌道計算の結果と良く一致している。

他の 3 種の構造異性体の同定も試みたが、今回の実験条件ではどれも観測できなかった。反応経路の考察からは、今回用いた (*Z*)-1,3-diiodo-but-2-ene からは *cis*-体は生成するが、*trans*-体は直接には生成しないと考えられる。*trans*-体のみが生成し、*cis*-体が観測されなかった理由は明らかではない。一方、3 kcal/mol ほどエネルギーが高いとはいえ、この試料から *anti*-体も同時に生成しても良いと考えられるが、これも観測されなかった。*syn*-体と *anti*-体の異性化の障壁は 7 kcal/mol 程度ありこの間の緩和は起こりにくいため、*anti-trans* 体が観測されなかったのは、*syn*-体に比べ *anti*-体の生成効率が低いためではないかと考えられる。今回は、*Z*-体の親分子を用いたが、*E*-体を用いた場合に異性体の生成状況に変化があるかどうかは、その生成過程を議論する上で興味深い。

- (1) V. P. Barber, S. Pandit, A. M. Green, N. Trongsiriwat, P. J. Walsh, S. J. Klippensrtein, and M. I. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 10866 (2018).
 (2) H. Hartwig and H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **51**, 923 (1996).

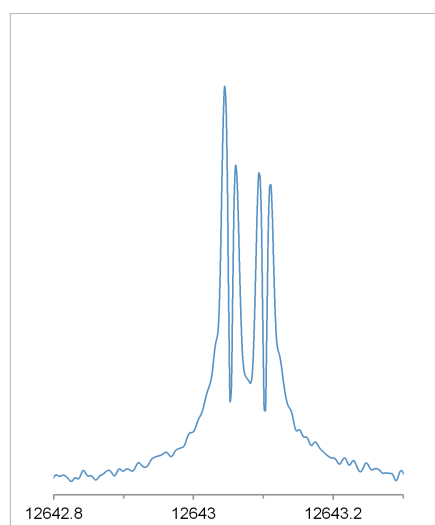


図 2. 観測された 3₀₃-2₀₂ 遷移

表 2. 分子定数 (in MHz)

	Present	<i>ab initio</i>
<i>A</i>	8686.8162(14)	8716
<i>B</i>	2367.9794(4)	2364
<i>C</i>	1882.1355(3)	1881
Δ_J	0.000165(5)	
Δ_{JK}	0.00195(3)	
Δ_K	0.0046(3)	
δ_J	0.000020(3)	
δ_K	0.00127(16)	
V_3	702.8(28) cm ⁻¹	680 cm ⁻¹
<i>F</i>	5.37 cm ⁻¹ (fixed)	
δ	1.402 rad (fixed)	
σ	2.5 kHz	