

【序論】 ビニルラジカルは基本的な有機ラジカルで、化学反応における重要な反応中間体である。これまでに H_2CCH^1 および D 置換体、 H_2CCD^2 、 D_2CCD^4 ラジカルのミリ波分光を報告した。これらのラジカルは $\text{CH}(\text{CD})$ 基のプロトン運動に対し対称二極小ポテンシャルを持ち、振動基底状態は 0^+ と 0^- 準位に分裂する。 H_2CCH および H_2CCD 種では、 0^+ と 0^- 準位間のトンネル遷移が観測された。一方 β 位の重水素置換体 $\text{HDC}=\text{CH}$ は不対電子に対し重水素の位置が *cis* 型、および *trans* 型二つの構造異性体を持つ。1次元ポテンシャルはゼロ点エネルギー(ZPE)の違いにより *cis* と *trans* で異なるエネルギーを持つ(図1)。*cis* と *trans* のゼロ点エネルギーの差 $\Delta_{\text{tc}0}$ が十分に小さければ ($\Delta_{\text{tc}0} \leq 1 \text{ cm}^{-1}$) (0^+) 0_{cis} - (0^-) 0_{trans} 準位間を結ぶトンネル遷移 ($\Delta K_a = \pm 1$) が観測されるが、ある程度大きければ ($\Delta_{\text{tc}0} \geq 3 \text{ cm}^{-1}$) トンネル遷移は観測されず 0_{cis} , 0_{trans} 準位内の *b*-type 回転遷移 ($\Delta K_a = \pm 1$) が観測される。 $\text{HDC}=\text{CH}$ はこれまでに 0_{cis} 準位内の *b*-type 回転遷移が観測されたがトンネル遷移は観測されなかった⁵⁾。*ab initio* 計算(CCSD(T)/AVTZ)では *cis* 型に比べ *trans* 型のゼロ点エネルギーが高い。そのエネルギー差 $\Delta_{\text{tc}0}$ は 32.66 cm^{-1} でありこれは観測の結果と一致する。今回は観測スペクトルから二重ゲート積算法により親分子のスペクトルを取り除き測定の精度と帰属の確度を高めることを目的とした。またもう一つの β 位の非対称な同位体置換体である $\text{HDC}=\text{CD}$ についてもミリ波による測定を現在計画中である。

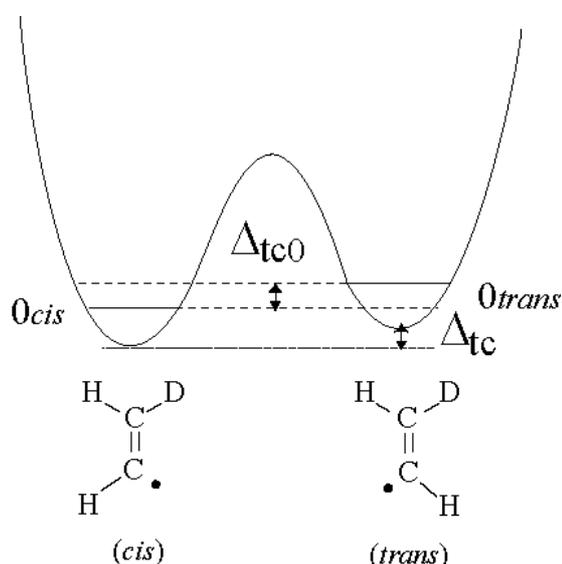


図1 HDCCH の二極小ポテンシャル

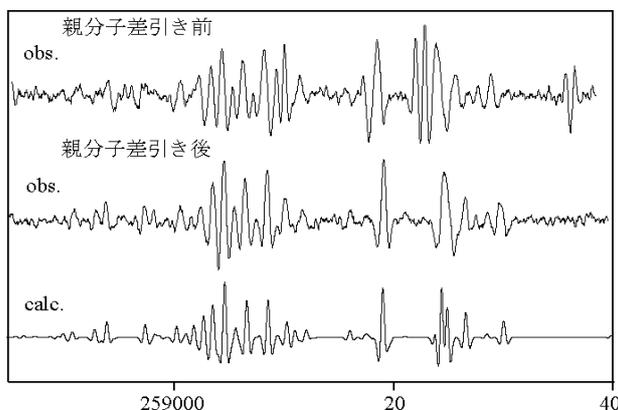


図2 $2_{12}-1_{01}$ 遷移のスペクトル

【実験】 HDCCD ラジカルの光解離前駆体として塩化ビニルの D 化物 ($\text{HDC}=\text{CHCl}$) を用いた。 DCl とアセチレンの混合ガスをステンレス容器内で 40 気圧、 150°C の条件下で活性炭を触媒として反応させ HDCCHCl を合成した。 HDCCHCl 3%、 Ar 70%、 H_2 27% の混合ガスを、パルスノズルより押し圧 10 atm 繰り返し周波数 40 Hz で真空槽内に噴出した。これに同期して 2 回に 1 回 193 nmArF エキシマーレーザーを照射し、光解離により超音速ジェット中に HDCCH ラジカルを生成した。ホワイト型多重反

射光学系によりミリ波を超音速ジェット中で 10 往復させ生成したラジカルを感度よく検出し

た。エキシマーを照射したときのシグナルから照射しないときのシグナルを差し引くことにより親分子のスペクトルを取り除いた。

【結果】

<HDC=CH>

cis-HDCCH ラジカルの *b*-type 回転遷移を 4 本 ($N_{KaKc} = 1_{11}-0_{00}$, $1_{10}-1_{01}$, $2_{12}-1_{01}$, $2_{11}-2_{02}$) 観測した。そのうち $2_{12}-1_{01}$ 遷移のスペクトルを図 2 に示す。上段が親分子のスペクトルを差し引く前、中段が差し引いた後、下段が計算スペクトルである。最小自乗法により得られた分子定数を表 1 に示す。回転定数、遠心力歪定数、スピン回転相互作用定数、 α 、 β -プロトンと重水素核の超微細相互作用定数を決定した。慣性欠損 Δ は 0.0806 amu \AA^2 であり H_2CCH の値 0.0793 amu \AA^2 と近い。 α -プロトンのフェルミ接触相互作用定数 $a_F^{\alpha(\text{H})}$ の値は $37.72(22) \text{ MHz}$ であり H_2CCH の値 $37.0192(12) \text{ MHz}$ と 3σ 内で一致する。固体 Ar 中では H_2CCH の α -プロトンはトンネル運動しない。ESR では 2 つの $a_F^{\beta(\text{H})}$ の値 110.0 と 184.7 MHz が測定されているが、これは不対電子に対して *cis* 位と *trans* 位にある β -プロトンの値に対応する。この 2 つの値から重水素置換の影響 (H 核の 0.1535 倍) を考慮すると *cis*-HDCCH の a_F^{β} の値は H 核で

184.7 MHz 、D 核で 16.7 MHz と計算される。この計算値は実験値 $174.30(98)$ と $16.80(14) \text{ MHz}$ とほぼ一致する。

表 1 *cis*-HDCCH の分子定数 [MHz]

分子定数	<i>cis</i> -HDCCH
<i>A</i>	183333.735(89)
<i>B</i>	29392.947(34)
<i>C</i>	25229.688(23)
Δ_N	-0.0456(13)
Δ_{NK}	0.645(17)
ϵ_{aa}	189.87(30)
ϵ_{cc}	-33.24(18)
$a_F^{\alpha(\text{H})}$	37.72(22)
T_{aa}^{α}	25.15(63)
$a_F^{\beta(\text{H})}$	174.30(98)
$T_{aa}^{\beta(\text{H})}$	5.82(44)
$a_F^{\beta(\text{D})}$	16.80(14)
$T_{aa}^{\beta(\text{D})}$	1.39(20)

<HDC=CD>

HDCCD は HDCCH 同様 *cis* 型と *trans* 型の構造異性体をもつ。*ab initio* 計算 (CCSD(T)/AVTZ) より *cis*、*trans* 型のポテンシャル極小点および遷移状態 ($\angle \text{CCD}_\alpha = 0^\circ$) における構造最適化および振動数計算を行った。HDCCH と同様に *cis* 型に比べ *trans* 型がゼロ点エネルギーが高く、 $\Delta_{\text{tc}0}$ は 34.71 cm^{-1} であると計算された。超音速ジェット中 ($T \approx 20 \text{ K}$) においては *cis* 型のみが観測できる。

CCSD(T)/AVTZ による構造最適化より *cis*-HDCCD の回転定数 *A, B, C* はそれぞれ 171827 、 25438 、 22157 MHz である。今後 HDC=CDCI を合成し HDCCD のミリ波による観測を行う予定である。

- 1) K. Tanaka, M. Toshimitsu, K. Harada, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **120**, 3604 (2004)
- 2) 林雅人, Richard Lavrich, 原田賢介, 田中桂一, 田中武彦, 分子分光研究会 (2004)
- 3) P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5950 (1972)
- 4) E. Kim and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **116**, 10713 (2002)
- 5) 林雅人, 市山智博, 原田賢介, 田中桂一, **3P085** 分子構造総合討論会 (2006)