

2A01

ベンゼン重水素置換体の高分解能スペクトルとその構造 (京都大学*, 分子科学研究所**)

○国重沙知*, 川畑愛*, 鹿取俊治*, 馬場正昭*, 林雅人**, 大島康裕**

High-resolution laser spectroscopy and structures of deuterated benzenes (Kyoto Univ.*, Institute of Molecular Science**)

○Sachi Kunishige*, Megumi Kawabata*, Toshiharu Katori*, Masaaki Baba*,
Masato Hayashi**, Yasuhiro Ohshima**

【序】

ベンゼンは D_{6h} という高い対称性を有する平面芳香族炭化水素で分光研究も多岐に渡り行なわれており、様々な性質を示すベンゼン置換体の分光もなされてきた。特に重水素置換はハロゲン置換などと異なり電子状態をほとんど変えず、ベンゼンの高い対称性を僅かに崩すのみである。逆に考えると重水素置換体を調べることで逆に C_6H_6 、ひいては平面芳香族分子の性質を浮き彫りにできるかもしれない。それにも関わらず、重水素 1-5 置換体、特に励起状態の回転構造を測定した実験は少ない。

一方で重水素化による結合長の変化をとらえる研究もなされている。非調和性の影響により、理論的には振動が存在する準位では C-D 結合長は C-H 結合よりも短くなるはずである。実際に CH/CD ラジカルの分光では $R_0(C-D)$ は $R_0(C-H)$ よりも $3.8m\text{\AA}$ 短くなるという結果が得られている[1]-[3]。しかしながらベンゼンにおいては、 C_6H_6 ならびに C_6D_6 の S_0 ゼロ点準位における構造が、 $R(C-H)-R(C-D) < 1m\text{\AA}$ とすることで正確に再現できるという結果も得られている[4]。つまりベンゼンのような大きな分子における重水素化の影響は未だ解明されていないと言えるだろう。

本研究ではベンゼン重水素化物のうち、全ての 1-5 置換体の ν_6 準位について超音速ジェットによる高分解能スペクトルを測定することで、それら全ての回転定数を得ることができた。

【実験】

C_6H_6 と C_6D_6 の等量混合液をアルミナ存在下で高温高压に保ち置換反応を充分起こさせることによって、13 種の置換体の統計的分布量の混合液を得た。その超音速ジェットにナノ秒色素レーザー光を垂直に照射し、励起分子から発せられる蛍光を検出しながら光の波長を変化させることによって蛍光励起スペクトルを測定した。さらに単一モードレーザーのパルスアンプと質量選別 REMPI 法を用いて、各質量数分子の高分解能スペクトルを測定した。

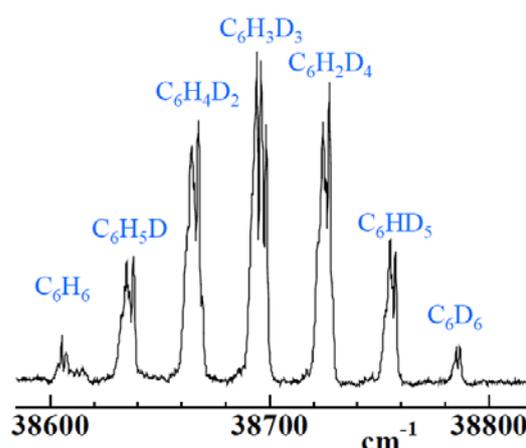


図 1. ベンゼン重水素化物の LIF スペクトル

【結果と考察】

図1に重水素置換体の ν_6 振動を示す。帰属は質量分解後のREMPIスペクトルにより決定された。258-260nm領域で見られる $S_1 \nu_6$ 準位の波数は同位体ごとに分解されていて重なっておらず、置換の数に応じた高分解能スペクトルの観測が可能であることを示唆している。これに従い、1-5置換体についてそれぞれの回転スペクトルを観測し、回転定数を決定した。

一例として実験で得られた $C_6H_3D_3$ のスペクトルの一部を図2上部に示す。このスペクトルは3種の異性体1,3,5- $C_6H_3D_3$, 1,2,4- $C_6H_3D_3$, 1,2,3- $C_6H_3D_3$ が混ざったものであり、このままでは分解が困難である。そこで1,3,5- $C_6H_3D_3$ 単体試料の測定を別に行い、先にこの異性体のみ回転定数と回転オリジンを決定した(図3)。その値を用いて回転解析を行ったところ、図2下部のように帰属でき、3種の異性体について回転定数を決定することができた。

今回得られた高分解能スペクトルにより、全てのベンゼン重水素化物に関する回転定数が出揃った。しかし今回のスペクトルは温度が低い故に本数が少なく、重水素化に伴う結合長の変化に言及するにはより詳細な情報が必要となる。今後はこの値を基とし、さらなるベンゼンの構造を追求していく予定である。

【References】

- [1] K.G.Lubic and T.Amano, J. Chem. Phys. **81**,1655 (1984)
- [2] P.F.Bernath, J.Chem.Phys. **86**, 4838(1987)
- [3] I.Morino,K.Matsumura and K.Kawaguchi, J. Mol. Spectrosc. **174**, 123 (1995)
- [4] M.Baba,Y.Kowaka,U.Nagashima,T.Ishimoto,H.Goto and N.Nakayama, J. Chem. Phys.**135**,054305(2011)

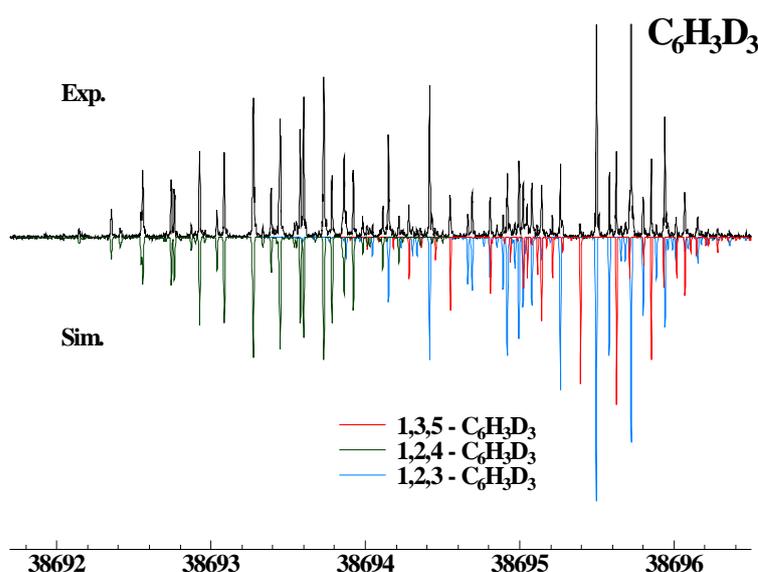


図2. $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル

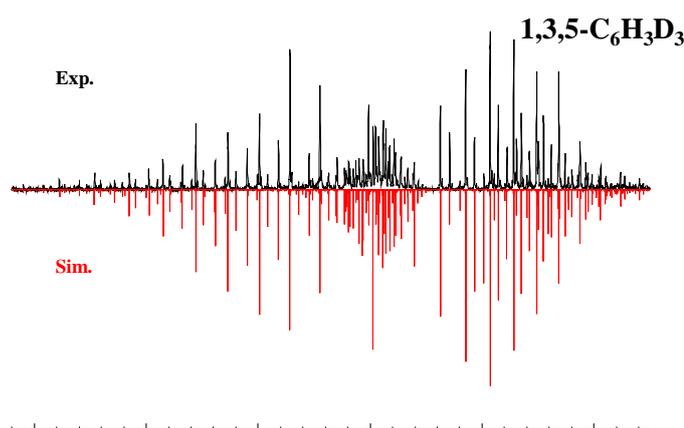


図3. 1,3,5- $C_6H_3D_3$ の高分解能スペクトル