

## (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH と (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF の回転スペクトル, ab initio 理論計算 及び分子構造

(静岡大理) ○尾形照彦・豊谷仁男・出羽光明・伊藤智博

【序】本研究の(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH はヒドロフルオロカーボン (HFC) の一種であり、(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF はパーフルオロカーボン (PFC) の一種で共に環境物質として興味深い。HFC は代替フロンとして、冷媒・発泡剤・洗浄剤に大量に使用されている。しかし、温室効果ガスとして、地球環境への影響も懸念される。一方、PFC は温室効果を利用して、火星を人間の住める環境に速やかに改造する物質として注目されている。(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH と (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF は、分子量の割に沸点が低く、常温でガスの対称コマ分子である。パーフルオロ-*t*-ブチル基 (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C を有する化合物の回転スペクトルの研究は少なく、その分子構造は興味深い。

本研究では、超音速分子線フーリエ変換方式及びシュタルク変調方式のマイクロ波分光器を用いて(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH と (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF の回転スペクトルを測定した。さらに、Gaussian 98 Suite of Program を使い、これらの分子の ab initio 分子軌道理論計算を行い、分光学的定数及び分子構造を決定した。これら(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH と (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF について、実験及び理論計算から得られた分子定数及び分子構造の比較検討を行った。その結果、実験及び理論計算から得られた分子の回転定数はきわめて良い一致を示した。また、これらの分子の構造は、フッ素原子同士の相互作用のために、分子構造パラメータの値に反発がみられることがわかった。

【方法】(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH と (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CF の回転スペクトルの測定は、静岡大学の超音速分子線フーリエ変換型マイクロ波分光器及びシュタルク変調方式のマイクロ波分光器を用いて行った。測定試料は Lancaster 社より購入したものをそのまま使用した。一方、これらの分子の ab initio 分子軌道理論計算は、Gaussian 98 Suite of Program を使い、MP2/6-311++G\*\*レベルの計算を行い、分光学的定数及び分子構造などを決定した。

表 1. (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH の分光学的定数 (in MHz)

|            | G.S.         | V=1          | V=2          | V=3          | V=4          |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $B_0$      | 903.6975(19) | 903.0709(27) | 902.6556(23) | 902.3069(28) | 902.0593(28) |
| $\Delta_J$ | 0.0414(29)   | 0.0445(39)   | 0.0659(34)   | 0.0571(41)   | 0.0515(42)   |

表 2. (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CD の分光学的定数 (in MHz)

|            | G.S.         | V=1          | V'=1         |
|------------|--------------|--------------|--------------|
| $B_0$      | 899.4877(23) | 898.8737(28) | 900.1414(28) |
| $\Delta_J$ | 0.0365(34)   | 0.0324(41)   | 0.0326(42)   |

【結果及び考察】 $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$  の回転スペクトルのうち、シュタルク変調方式のマイクロ波分光器を用いて測定したものについては、以前に日本化学会第 59 春季年会において発表した<sup>1)</sup>。遷移周波数と分光学的定数を表 1 及び表 2 に示す。今回、FTMW 分光器による回転スペクトルの測定を行

い、基底状態及び振動励起状態の何本かの吸収線を観測したが、試料の不足のため十分な測定は行えなかった。

$(\text{CF}_3)_3\text{CF}$  の FTMW スペクトルを図 1、また遷移周波数と分光学的定数を表 3 に示す。一方、 $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$  と  $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$  について、理論計算から得た回転定数は、本実験で決定した回転定数ときわめて良い一致を示した。また、理論計算から得た分子構造を図 2 に示す。これらの分子の  $\text{CF}_3$  基は、対称ではなく、それぞれ  $18^\circ$ 、 $17^\circ$  回転していることが解かった。さらに、その他の分子構造パラメータの値もフッ素原子同士の相互作用のために、構造が歪んでいることがわかった。

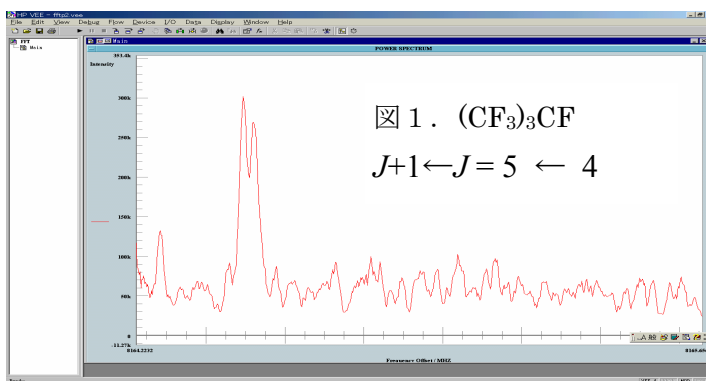


図 1.  $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$   
 $J+1 \leftarrow J = 5 \leftarrow 4$

表 3.  $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$  の遷移周波数と分光学的定数

| $J+1 \leftarrow J$ | Obs           | Obs-Calc |
|--------------------|---------------|----------|
| 4-3                | 6531.6104     | 0.0016   |
| 5-4                | 8164.5077     | 0.0005   |
| 6-5                | 9797.4012     | -0.0020  |
| 7-6                | 11430.2955    | -0.0007  |
| 8-7                | 13063.1866    | 0.0010   |
| $B/\text{MHz}$     | 816.45176(17) |          |
| $D_J/\text{kHz}$   | 0.0208(18)    |          |

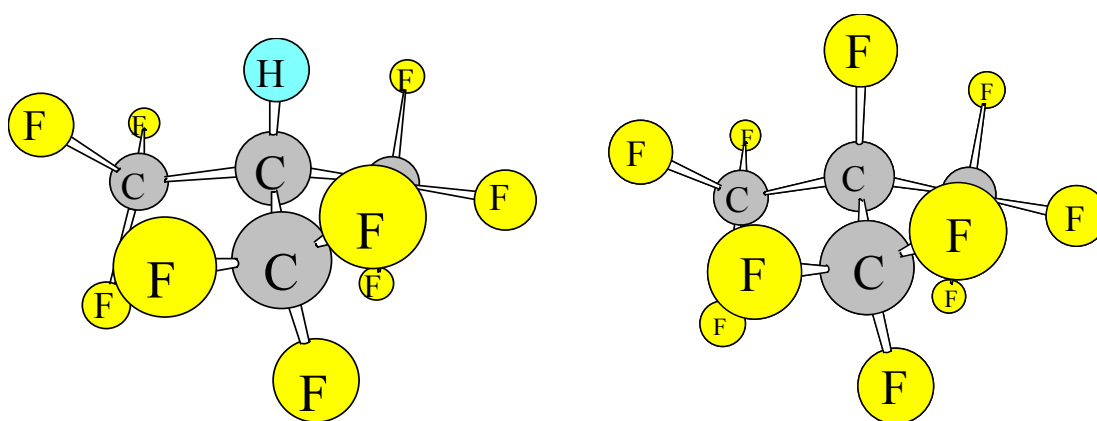


図 2.  $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$  と  $(\text{CF}_3)_3\text{CF}$  の分子構造

<sup>1)</sup> 尾形照彦・細木公夫・出羽光明、日本化学会第 59 春季年会、神奈川大学（1990 年）