

2P125 HDCCH ラジカルの構造異性体のミリ波分光

○林 雅人・市山智博・原田賢介・田中桂一

九州大学大学院理学研究院

【序論】 ビニルラジカルは基本的な有機ラジカルで、光化学反応における重要な反応中間体である。これまでに $\text{H}_2\text{CCH}^{1)}$ および D 置換体、 $\text{H}_2\text{CCD}^{2)}$ 、 $\text{D}_2\text{CCD}^{4)}$ のラジカルのミリ波分光が報告された。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^- 準位間のプロトントンネル遷移が観測された。一方 β 位の重水素置換体 $\text{HDC}=\text{CH}$ は二つの互変異性体を持ち（不對電子に対し重水素の位置が *cis*、および *trans* 型）、1次元の断熱ポテンシャル面は *cis* と *trans* で異なるエネルギーを持つ(図1)。*cis* と *trans* 型のエネルギー差 Δ_{ct} が小さければプロトン移動が生じ、大きければプロトン移動は起こらず *cis* と *trans* 二つの構造異性体が存在する。 Δ_{ct} の大きさがどの程度なのか興味もたれる。

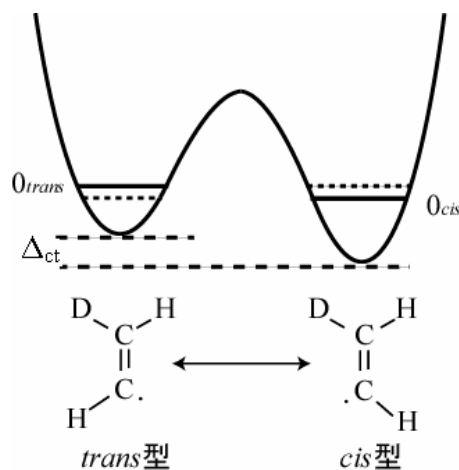


図1 HDCCH の非対称ポテンシャル

【実験】 HDCCH 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レクチャーボトル内で約 100 気圧、 120°C の条件下で HDCCHCl を合成した。 HDCCHCl (3%) と、Ar と H_2 (3:1) との混合ガスを、パルスノズルより押し圧 5~11 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 193 nm ArF 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。

表1 HDCCHの分子定数

分子定数	HDCCH(<i>cis</i> 型) [MHz]
$(B+C)/2$	27311.142(21)
Δ_N	0.07476(12)
ϵ_{CC}	-33.48(22)
$a_F^{\beta(H)}$	178.6(60)
$a_F^{\alpha(H)}$	34.8(18)
T_{aa}^α	24.5(18)

【結果】 これまでに、*cis*-HDCCH ラジカルの回転遷移(a-type)を2本($N_{KaKc} = 2_{02} - 1_{01}$, $3_{03} - 2_{02}$)観測した。観測された $3_{03} - 2_{02}$ 遷移のスペクトルを図2に示す。スペクトルはスピン回転相互作用、超微細相互作用により約 10 本に分裂している。最小二乗解析により得られた分子定数を表1に示す。 $\text{H}_2\text{CCH}^{1)}$ 、 $\text{H}_2\text{CCD}^{2)}$ の測定値から予測した *cis* 型と *trans* 型の回転定数 $(B+C)/2$ の値はそれぞれ 27312.499 と 27691.350 MHz で

あるが、今回得られた値は *cis* 型の予想値とほぼ一致する。また遠心力歪定数 Δ_N 、スピン回転相互作用定数 ϵ_{cc} 、フェルミ接触相互作用定数 $a_F^{\alpha(H)}$ 、 $a_F^{\beta(H)}$ および磁気双極子相互作用 T_{aa}^α を決定した。固体 Ar 中 H_2CCH の ESR の測定により得られた β プロトンのフェルミ接触相互作用定数 $a_F^{cis(H)}$ と $a_F^{trans(H)}$ の値はそれぞれ 110.0 MHz と 184.7 MHz³⁾ である。前者は不対電子に対し *cis* 位の、後者は *trans* 位にあるプロトンの定数である。今回の実験で得られた $a_F^{\beta(H)}$ の値は非常に $a_F^{trans(H)}$ の値に近いことから、今回の測定で得られたスペクトルは *cis*-HDCCH のものであると帰属した。また α プロトンのフェルミ接触相互作用定数 $a_F^{\alpha(H)}$ および磁気双極子相互作用定数は T_{aa}^α は H_2CCH の値と等しいと予想される。 H_2CCH の測定より得られた $a_F^{\alpha(H)}$ と T_{aa}^α の値は、それぞれ 37.019(12) と 24.716(92) MHz¹⁾ であり今回得られた値は 3σ で一致する。

cis 型と *trans* 型のエネルギー差 Δ_{ct} が大きい時、*cis* 型と *trans* 型の波動関数の混合が小さく各異性体内の $\Delta K_a = \pm 1$ の回転遷移(b-type)が観測される。一方、 Δ_{ct} がほとんど零の時には *cis*-*trans* 間を結ぶトンネル遷移のみが観測される。また Δ_{ct} が 1 cm^{-1} 程度の場合には、回転およびトンネル遷移の両方が観測されると予想される。

今回決定した *cis* 型の分子定数は予測値と近く、*cis* 型と *trans* 型の波動関数の混合は小さいと考えられる。また今回のジェット冷却の条件下での測定で *trans* 型の a-type 遷移を観測することは出来なかった。測定領域が充分だとすると *cis* 型は *trans* 型よりエネルギーが低く、そのエネルギー差 Δ_{ct} は 30 cm^{-1} 以上と思われる。

trans 型の b-type 遷移の遷移強度は a-type 遷移と比べ約 3 倍強いと予想される。

今後は *cis* 型および *trans* 型の b-type 回転遷移 ($\Delta K_a = \pm 1$) の測定を行い、二つの構造異性体について超微細相互作用を含めた詳細な解析を進める予定である。また高精度 *ab initio* 計算により *cis* と *trans* 型のエネルギー差 Δ_{ct} を見積もる予定である。

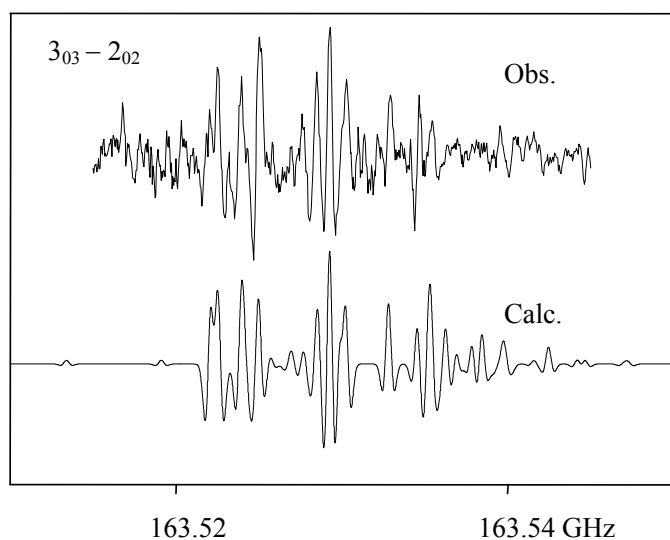


図2 HDCCH(*cis*型)の回転スペクトル

【参考文献】

- 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)