

### 3P085 HDCCH ラジカルのミリ波ジェット分光と二極小ポテンシャルの解析

○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、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、 $\text{H}_2\text{CCD}^{2)}$ 、 $\text{D}_2\text{CCD}^{4)}$  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。 $\text{H}_2\text{CCH}$  および  $\text{H}_2\text{CCD}$  種では、 $0^+$  と  $0^-$  準位間のトンネル遷移が観測された。一方  $\beta$  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*、および *trans* 二つの立体異性体を持つ。断熱ポテンシャルは同位体置換しても不変だが 1 次元に近似する場合他の振動のゼロ点エネルギー(ZPE)で補正する必要がある。よって *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  $\Delta_{ct}$  が十分に小さければトンネル遷移が観測されるが、ある程度大きければトンネル遷移は観測されず *cis* と *trans* 二つの立体異性体内の b-type 遷移 ( $\Delta K_a = \pm 1$ ) が観測される。 $\Delta_{ct}$  の大きさがどの程度なのか興味をもたれる。

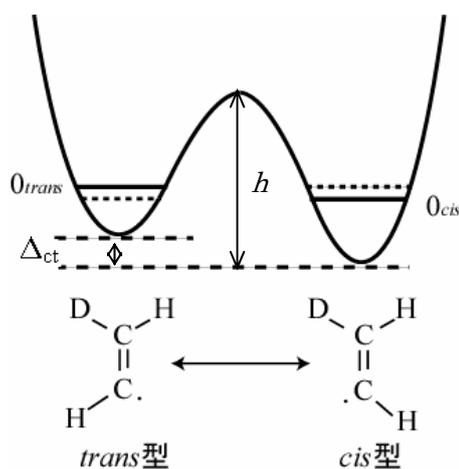


図 1 HDCCH の二極小ポテンシャル

【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。DCI とアセチレンの混合ガスをステンレス容器内で 40 気圧、 $150^\circ\text{C}$  の条件下で活性炭

表1 HDCCHの分子定数[MHz]

分子定数	HDCCH	予想値	
		<i>cis</i> 型	<i>trans</i> 型
$(B+C)/2$	<u>27311.392(17)</u>	<u>27312.499</u>	27691.350
$\Delta_N$	0.0745(10)		
$\epsilon_{CC}$	-33.51(18)		
$a_F^{\alpha(\text{H})}$	37.1(12)	37.0	
$T_{aa}^{\alpha}$	25.1(11)	24.7	
$a_F^{\beta(\text{H})}$	<u>174.9(46)</u>	<u>184.7</u>	110.0
$T_{aa}^{\beta(\text{H})}$	5.71(63)		
$a_F^{\beta(\text{D})}$	<u>16.90(37)</u>	<u>17.0</u>	28.4
$T_{aa}^{\beta(\text{D})}$	1.45(38)		

を触媒として反応させ HDCCHCl を合成した。HDCCHCl 3%、Ar 70%、 $\text{H}_2$  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 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。

【結果】 <ミリ波分光> HDCCH ラジカルの a-type 回転遷移を 2 本 ( $N_{KaKc} = 2_{02} - 1_{01}$ ,  $3_{03} - 2_{02}$ ) 観測した。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  $(B+C)/2$  の値と実験値を比べると *cis* 型の予想値とほぼ一致する。また遠心力歪定数  $\Delta_N$ 、スピン回転相互作用定数  $\epsilon_{cc}$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  proton と重水素核のフェルミ接触相互作用定数  $a_F$  および磁気双極子相互作用定数  $T_{aa}$  を決定した。固体 Ar 中の  $\text{H}_2\text{CCH}$  の ESR 測定に

より得られた $\beta$ プロトンの $a_F^{cis(H)}$ と $a_F^{trans(H)}$ の値はそれぞれ110.0 MHzと184.7 MHz<sup>3)</sup>である。前者は不対電子に対し *cis* 位の、後者は *trans* 位にある水素核の定数である。実験で得られた $a_F^{\beta(H)}$ の値は $a_F^{trans(H)}$ の値に近いことから、得られたスペクトルは *cis* 型のものであると帰属した。また $\alpha$ プロトンの $a_F^{\alpha(H)}$ および $T_{aa}^{\alpha}$ 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 $T_{aa}^{\alpha}$ の値は、それぞれ37.019(12)と24.716(92) MHz<sup>1)</sup>であり得られた値と $3\sigma$ 内で一致する。

表 2 基準振動[cm<sup>-1</sup>]

	<i>cis</i> 型	<i>trans</i> 型	遷移状態	
$\nu_1$	3242.32	3241.82	3425.91	A'
$\nu_2$	3087.40	3158.60	3066.26	A'
$\nu_3$	2325.44	2268.85	2252.79	A'
$\nu_4$	1610.23	1612.64	1590.64	A'
$\nu_5$	1258.34	1267.37	1283.65	A'
$\nu_6$	964.23	987.22	805.54	A'
( $\nu_7$ )	662.47	643.68	770.69i	A')
$\nu_8$	813.75	888.75	828.37	A''
$\nu_9$	777.78	736.88	641.27	A''
ZPE	7039.74	7081.07	6947.22	
$\Delta_{ct}$	41.32			
遷移状態との ZPE 差				
	92.53	133.85		

i: 虚数

ZPE:  $\nu_7$ を除いた Zero-Point Energy

$\Delta_{ct}$ : *cis* 型と *trans* 型の ZPE の差

CCSD(T)/cc-pVTZ 計算によると 1822 cm<sup>-1</sup>である。この値を遷移状態と極小点の ZEP の差(表 2)で補正すると、HDCCH の 1次元近似ポテンシャル障壁の高さ  $h$ (図 1)は 1731 cm<sup>-1</sup>と計算される。また CCSD(T)/cc-pVTZ 計算では *cis* 型の双極子モーメントは $\mu_a=0.15$  D、 $\mu_b=0.59$  D で $\mu_b$ は $\mu_a$ より4倍大きい。このことから今回観測した *a*-type 遷移より *b*-type 遷移のスペクトルのほうが1桁強いと推測される。*cis* 型の *b*-type 回転遷移は 1<sub>11</sub>-0<sub>00</sub>、1<sub>10</sub>-1<sub>01</sub>、2<sub>11</sub>-2<sub>02</sub>はそれぞれ 208.8、158.4、162.6 GHz 付近と予測され現在測定中である。

#### 【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)

#### <量子化学計算>

エネルギー差 $\Delta_{ct}$ (図1)を見積もるため *ab initio* 計算(CCSD(T)/cc-pVTZ)により *cis*、*trans* 型のポテンシャル極小点および遷移状態( $\angle CCH_{\alpha}=0^{\circ}$ )における構造最適化、振動数計算を行った。得られた結果を表 2 に示す。エネルギー差 $\Delta_{ct}$  はプロトントンネル運動に関する振動( $\nu_7$ )以外の *cis*、*trans* 型のゼロ点エネルギー(ZPE)の差に対応する。*cis* 型と *trans* 型の ZPE はそれぞれ 7039.74、7081.07 cm<sup>-1</sup>であり、これよりエネルギー差 $\Delta_{ct}$  は41.3 cm<sup>-1</sup>と計算された。今回ジェット冷却の条件下(20 K)で *trans* 型の回転遷移をサーチしたが観測することは出来なかった。熱平衡を仮定すると *cis* 型は *trans* 型よりエネルギーが低く、そのエネルギー差 $\Delta_{ct}$  は30 cm<sup>-1</sup>以上と見積もられる。今回の計算結果は実験結果を支持する。よって HDCCH はトンネル遷移ではなく *cis*、*trans* 型内での *b*-type 遷移が観測されると予想される。また HDCCH の遷移状態における ZPE は 6947.2 cm<sup>-1</sup>となった(表 2)。ZPE を考慮しない断熱ポテンシャルの障壁の高さは