

ジアセチレン-dとその¹³C同位体種のフーリエ変換マイクロ波分光
—超微細構造の解析と分子構造の決定—

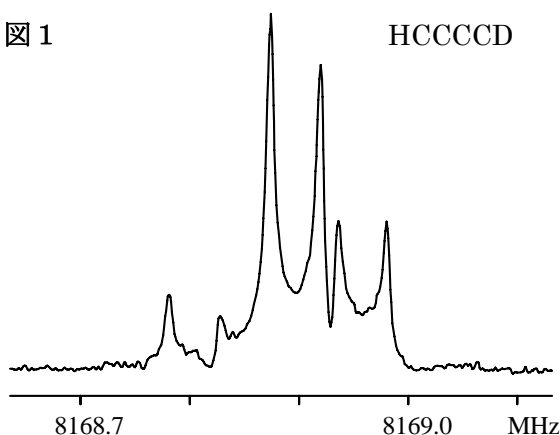
(西南学院大¹、アメリカNIST²、九大名誉³)

○松村敬治¹、Suenram, R.D.²、Lovas, F.J.²、田中武彦³

【序】ジアセチレン ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) は対称性の高い無極性の直線分子であるが、重水素を一つ置換した分子種は小さな双極子モーメントをもちマイクロ波分光が可能となる。ジアセチレン-d(HCCCCD)とその4つの¹³C同位体種($\text{H}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$, $\text{HC}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$, $\text{HCC}^{13}\text{C}\text{C}\text{D}$, $\text{HCCC}^{13}\text{C}\text{D}$)の回転スペクトルの測定と初歩的な解析についてはすでに先の討論会で報告^[1]している。今回、 $\text{H}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$ に対して観測した複雑なスペクトルを、Hと¹³Cの間の核スピン核スピン相互作用の異方性項を含むハミルトニアンを用いて完全に解析することができた。今回得られた精密な回転定数を用いてジアセチレン-dの r_s 構造を決定した。また、振動モードの類似したシアノアセチレンの分子構造と比較することにより、ジアセチレンの **図 1**
 r_s 構造を推定した。

【実験】測定はNISTのBalle-Flygare型のフーリエ変換マイクロ波分光計を用いた。ジアセチレンは、2-ブチン1,4ジオールから合成し、重水素の比率が50%の1N水酸化ナトリウム溶液に曝してD化したものを用いた。

図1に、8GHzの領域で測定したHCCCCDの $J=1\leftarrow 0$ 遷移のスペクトルを示す。重水素の eQq による3つの超微細構造の成分をほぼ完全



に分離して観測することができた。図2は、 $\text{H}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$ に対する同じ遷移のスペクトルであるが、Hと¹³Cの間の核スピン核スピン相互作用による分裂が2つの eQq 成分に対して現れた。 $\text{HC}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$ 、 $\text{HCC}^{13}\text{C}\text{C}\text{D}$ 、および $\text{HCCC}^{13}\text{C}\text{D}$ に対しては、図1と同様な3つの eQq の成分だけをもつスペクトルを観測した。また、すべての分子種に対して、 $J=2\leftarrow 1$ と $3\leftarrow 2$ の遷移を観測したが、これらの遷移に対しては eQq による超微細構造しか観測できなかった。

【解析・議論】HCCCCDとその同位体種の解析は、次の有効ハミルトニアン

$$H = BJ^2 - DJ^4 + eQq(3I_z^2 - I^2) / [4I(2I-1)] + aI_z I_3 + b(3I_z I_{3z} - I_2 I_3) \quad (1)$$

を用いて行った。ここで、第1項と第2項はそれぞれ回転エネルギーと遠心力歪項を示す。第3項は核四極子相互作用の項で、 I と I_z はD核のスピンとその分子軸方向の成分を示す。第4項と最後の項は核スピン核スピン相互作用の等方性項と異方性項で、 I_2 と I_3 はHと¹³Cの核スピンを示し、 I_{2z} と I_{3z} はそれらの分子軸方向の成分を示す。第4項と第5項が問題となるのは $\text{H}^{13}\text{C}\text{C}\text{C}\text{C}\text{D}$ だけで、その他の分子種に対しては最初の3項までを解析に用いた。

ハミルトニアン行列の計算には、角運動量の結合様式、 $J + I = F_1$ 、 $I_2 + I_3 = L_{23}$ 、および $F_1 + L_{23} = F$ に対応する基底関数を用いた。(1)式は I_1 、 I_2 、 I_3 、 L_{23} 、 F 、および M_F (F の空間固定軸成分)に対して対角的な行列を与える。(1)式の第5項は、 $L_{23}=1$ のとき同じ J で異なる F_1 を結ぶ行列要素を与えるが、これが今回考慮した唯一の非対角項である。(1)式の第3項と第5項は、 J に関して非対角な項をもつが、これらはエネルギー準位に殆ど寄与しないので無視した。

また、(1)式の第4項は今回の選択律 ($\Delta I_{23}=0$) では観測にかからないので無視した。

$\text{H}^{13}\text{CCCCD}$ に対して、核スピン核スピン相互作用の異方性項の定数 b が関与する2組の分裂幅から、グラフ解析を用いて $b=-29.2(15)$ kHzを決定した。図3は、図2に対応するstick diagram (上側: observed) とその計算値 (下側) を示している。両者は良く一致しており、今回の解析が妥当であることを示す。ただし、決定した b の値は、双極子双極子の直接相互作用を仮定した計算値 $b=-25.3$ kHzよりも15%大きくなり、議論の余地を残している。

核スピン核スピン相互作用の影響を排除した周波数を $\text{H}^{13}\text{CCCCD}$ に対して得たので、5つの同位体種全てに対して(1)式の第3項までを仮定して同時に最小二乗解析を行った。ここで、 HCCCCD に対しては、田中ら^[2]のミリ波の結果も解析に加えた。 $eQqI$ は分子種間で有意差が無かったので同一の値を仮定した。結果を表1に記す。標準偏差は0.67 kHzであった。

表1から HCCCCD の r_s 構造を計算すると、結合順に、 $r_s(\text{C-H}) = 1.056054(39)$ Å、 $r_s(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.208631(4)$ Å、 $r_s(\text{C-C}) = 1.374117(6)$ Å、 $r_s(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.208116(4)$ Å、 $r_s(\text{C-D}) = 1.056231(17)$ Åとなった。ここで、 HCCCCCH ^[3]と DCCCCD ^[4]の回転定数はFTIRの値を用いた。 $r_s(\text{C-H})$ は $r_s(\text{C-D})$ よりも0.00018(4) Å短い値になった。また、H側の $r_s(\text{C}\equiv\text{C})$ はD側のものよりも0.000515(6) Å長くなった。一方、シアノアセチレンのマイクロ波のデータ^[5]から HCCCN と DCCCN の r_s 構造を計算し、両者を比較すると、 $r_s(\text{C-H})$ は $r_s(\text{C-D})$ よりも0.00026(3) Å短く、 $r_s(\text{C}\equiv\text{C})$ は HCCCN の方が DCCCN よりも0.00061(9) Å長くなり、 HCCCCD の結果と良く一致した。このことは、ジアセチレンとシアノアセチレンの振動モードの類似性が、 r_s 構造にも反映されていることを示す。そこで、シアノアセチレンの r_e 構造^[6]と r_s 構造の比較をもとに、ジアセチレンに対して、 $r_e(\text{C-H}) = 1.0609$ Å、 $r_e(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.2104$ Å、および $r_e(\text{C-C}) = 1.3709$ Åを決定した。

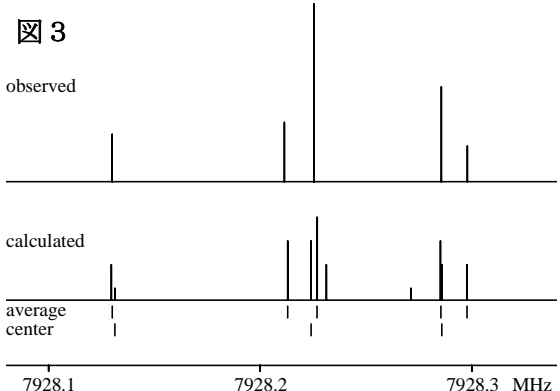
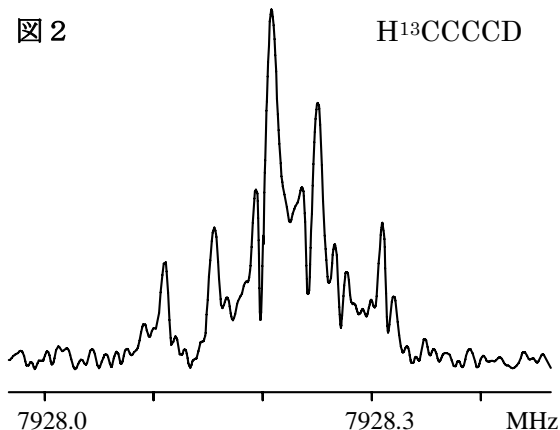


表1 HCCCCD およびその ^{13}C 同位体種の分子定数 (1σ)

Isotopomer	B/MHz	D/kHz	eQq/MHz^a	b/kHz
HCCCCD	4084.45342(7)	0.3942(18)	0.2061(4)	
$\text{H}^{13}\text{CCCCD}$	3964.11797(17)	0.409(15)	0.2061(4)	-29.2(15)
$\text{HC}^{13}\text{CCCCD}$	4066.49893(16)	0.398(15)	0.2061(4)	
$\text{HCC}^{13}\text{CCD}$	4071.64202(16)	0.415(15)	0.2061(4)	
$\text{HCCC}^{13}\text{CD}$	3977.69016(15)	0.381(13)	0.2061(4)	

^a $eQqI$ は全ての同位体種に対して同じ値を仮定した

- [1] 松村ら、分子構造総合討論会、松山(1998). [2] K. Tanaka et al., J. Mol. Spectrosc. 131 (1988) 272–277. [3] E. Arié, J.W.C. Jones, J. Mol. Spectrosc. 155 (1992) 195–204. [4] R. Tay et al., Struct. Chem. 6 (1995) 47–55. [5] P.D. Mallinson, R.L. De Zafra, Mol. Phys. 36 (1978) 827–843. [6] P. Botschwina et al., Mol. Phys. 78 (1993) 191–198; P. Botschwina, C. Puzzarini, J. Mol. Spectrosc. 208 (2001) 292–294