

トロポロン¹³C置換体のFTMW分光: トンネル遷移は観測されるのか?

(九大院理・九大宇宙セ・台湾交通大) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

FTMW Spectroscopy of ¹³C-Tropolone and Proton Tunneling

(Kyushu Univ., NCTU) ○Keiichi Tanaka, Kensuke Harada, Yasuki Endo

Abstract Tunneling-rotation spectrum of ¹³C-substitutes of Tropolone has been observed by FTMW spectroscopy to determine the tunneling splittings ΔE_{ij} for the 5 substitutes, C-21, C-37, C-46, and C-5, together with the differences in the zero point energy Δ_j between the ¹³C-i and ¹³C-j substitutes.

【序論】トロポロンは7員環芳香族化合物でH原子のトンネル効果により基底状態はトンネル副準位 (0^+ と 0^-) に分裂する。分裂幅は $\Delta E_0 = 0.97380 \text{ cm}^{-1}$ 1) またポテンシャル障壁の高さ h は 4026 cm^{-1} と報告されている 2)。

¹³C置換体の名前を図1のように定義する。トンネル運動によりC-1置換体はC-2置換体に変換するが、両者は基底状態 ($0^1, 0^2$) の零点振動が異なるため非対称なポテンシャル曲線を持つ。零点エネルギー (ZE) の差 $\Delta_{21} = E_{02} - E_{01}$ はDFT計算によると -0.938 cm^{-1} である。同様な関係がC-3,-7とC-4,-6置換体間にも成り立つがZEの差 Δ_{ij} はC-1,-2間より小さい(表1)。

C-46置換体のZEの差 Δ_{46} は 0.140 cm^{-1} と小さくC-4,-6は同等に混合しトンネル分裂 ΔE_{46} が生じる。 Δ_{ij} が大きくなるとトンネル運動は急速に阻害され状態混合が低下して、2つの異なる構造異性体 (C-i と C-j) としての性質を強める。その境目はZEの差 Δ_{ij} が親分子のトンネル分裂幅 ΔE_0 程度の時である。本研究ではトンネル回転遷移をFTMW分光により測定して¹³C置換体のトンネル運動の解明を目的とした。

【実験】 交通大のFTMW分光器を用いて11~26 GHzの領域で測定した。固体試料上に0.2気圧のArを流しパルスノズルから10Hzで共振器内に噴射した。¹³C同位体は自然存在比(1.1%)で、回転温度は2K程である。図2に11.24 GHzで観測されたC-46置換体のa-型回転遷移を示す。2つのトンネル副準位($0^1, 0^a$)の信号はドップラー成分に分裂し、その線幅は5 kHz程である。双極子能率のa軸成分は3.40D, b軸

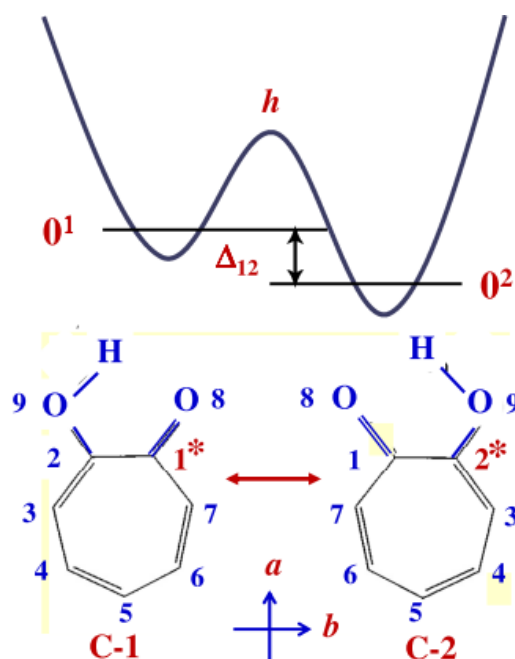


図1 ¹³C-1と¹³C-2置換体のポテンシャル

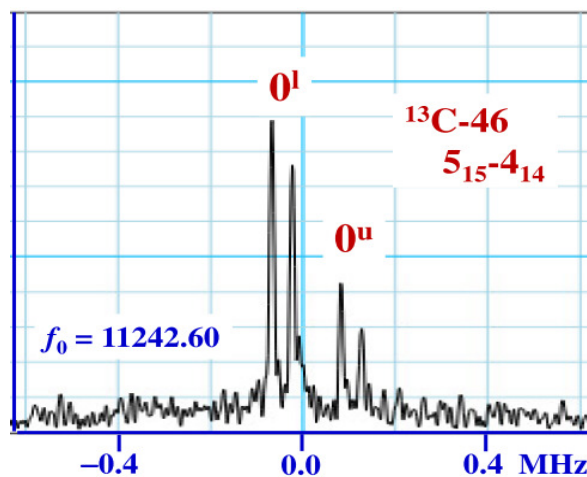


図2 ¹³C-46置換体のa-型回転遷移

成分は 0.70 D である¹⁾。*b*-軸の双極子により **C-5** 置換体では 0^+-0^- 間のトンネル回転遷移のみが生じるが、状態の混合が低下するとトンネル遷移は弱くなり *b*-型回転遷移の強度が増大する。強い *a*-型回転遷移を各置換体で数十本ずつ観測した。また極めて弱いトンネル回転遷移を

表 1 ¹³C-置換体の分子定数

Const.	Normal	C-5	C-46	C-37	C-21	Unit
ΔE_{ij}	29.194	29.079	29.381	33.754	50.374	GHz
<i>F</i>	16.456	15.879	15.996	14.343	8.876	MHz
Δ_{ij}	0.0	0.0	0.140	0.572	-1.372	cm ⁻¹
B3LYP	0.0	0.0	0.115	0.595	-0.938	cm ⁻¹
Tun (<i>b</i>)	○	○	○	○	—	
Rot (<i>b</i>)	×	×	×	○	○	

C-5, C-46, C-37 で数本ずつ、同じように弱い *b*-型回転遷移を **C-37, C-46** で数本ずつ観測した。

【解析・結果】 得られた分子定数を表 1 に示す。解析の残差は 1 kHz 程である。トンネル回転遷移の観測によりトンネル分裂幅 ΔE_{ij} が数 kHz の精度で求めた。また定数 *F* は置換体間の相互作用, $H_{int} = F(J_a J_b + J_b J_a)$, を表わす。分裂幅は **C-5** 置換体では親分子とほぼ等しいが、**C-46, C-37** としだいに増加し、**C-21** ではその 2 倍程になる。逆に相互作用定数 *F* は減少し、**C-21** では **C-5** の半分程になる。次の関係、 $\Delta E_{ij}^2 = \Delta E_0^2 + \Delta_{ij}^2$, により **ZE** の差 Δ_{ij} を求めた(表 1)、ここで ΔE_0 は親分子の分裂幅である。回転定数 *A* は **OH** 側の ¹³C 置換体の方が小さい。これより Δ_{ij} の符号を (**C=O** 側の置換を基準(*j*)とし) 決定したが、**C-46, C-37** では **OH** 側の ¹³C 置換がより大きな **ZE** を持ち、逆に **C-21** では **C=O** 側の方である事が分かった。 Δ_{ij} の値は DFT 計算とも良く一致する。

【考察】 実験結果より状態混合の割合 (*c*²:*s*²) を計算した。**C-5** では半々であるが、 Δ_{ij} の増加に伴い混合比は **C-46** (43, 57), **C-37** (25, 75), **C-21** (9, 91) と急速に減少する。¹⁸O 原子の置換体($\Delta_{89} = 1.90$ cm⁻¹)では **O-89** (5, 95) と更に小さくなる(図 3)。またトンネル回遷移と *b*-型回遷移との強度比は **C-5, C-46, C-37, C-21** で (100:0), (98:2), (74:24), (33:67) であり実験(表 1 ○ ×)と一致する。

¹³C の置換により **C-5** 以外では分子の対称性が **C_{2v}(M)** から **C_s(M)** に低下する。**C₂^(a)** 回転軸の消滅により同等な核の交換性 (オルト-パラ) は保持されず、反転操作 *E** によるパリティ *p* のみが保存量となる。従って ΔK_a が奇数の準位間に *F* 項以外の相互作用が生じる。トンネル運動に由来する計 8 個の相互作用項が存在するが、**C-46, C-37, C-21** ではその内 4, 6, 2 個の定数が決定された。それら相互作用は観測周波数に数 MHz 程の影響を与える。状態混合が "中間的" な **C-46, C-37** では多くの相互作用定数が必要だが、混合の割合が低下して構造異性体としての性格を強める **C-21** では、より少数の定数で観測周波数を実験精度(1kHz)で再現する。

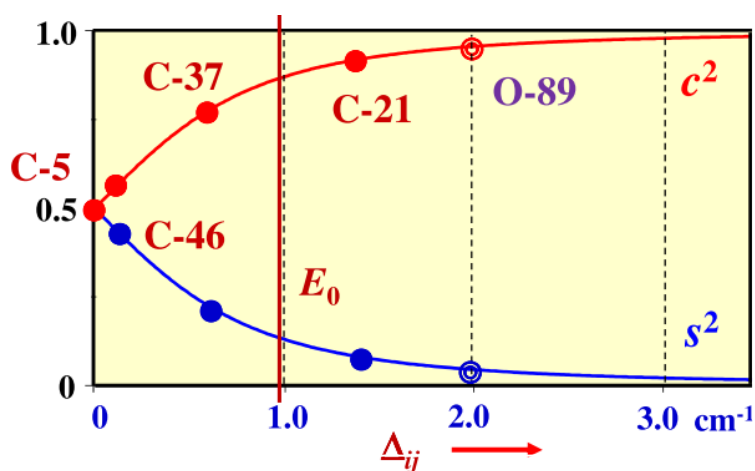


図 3 **ZE** の差 Δ_{ij} と状態混合の割合

1) K. Tanaka, et al. *J. Chem. Phys.* **110**, 1969 (1999). 2) S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **102**, 3977 (1995).