

トロポロン¹⁸O-置換体のFTMW分光によるトンネル分裂幅の決定

(九大宇宙惑星セ・NYCU) ○田中桂一、原田賢介、遠藤泰樹

FTMW Spectroscopy of the ¹⁸O-Substituted Tropolone

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

Abstract Tunneling-rotation spectrum of the ¹⁸O-substitutes of tropolone has been observed by FTMW spectroscopy to determine the tunneling splitting $\Delta E_{89} = 50437.3264(12)$ MHz for the ¹⁸O-89 species together with the tunneling-rotation interaction constants F_{ij} and F_u to be compared with those for the ¹³C-substitutes such as the ¹³C-5, -46, -37, and -12 species and also the normal species.

The difference in the zero point energy (ZE) Δ_{89} between the ¹⁸O-8 and -9 configurations has been determined to be 1.404 cm⁻¹ from the tunneling splitting of $\Delta E_{89} = 1.68241$ cm⁻¹ to be consistent with that given by B3LYP calculation. The tunneling-rotation interaction constants $F_{89} = 9.224$ MHz and $F_u = 12.56$ MHz are well explained in terms of the state mixing due to the proton tunneling. The large intensity perturbations for the spectral lines were observed due to the ¹⁸O-substitution and the tunneling effect.

【序論】 トロポロンは7員環芳香族化合物で、基底状態はH原子のトンネル効果により副準位 (0^+ と 0^-)に分裂する ($\Delta E_0 = 29.194$ GHz, 0.97380 cm⁻¹)。 ¹) またこれまでにFTMW分光によりトロポロンの¹³C/¹⁸O置換体 (図1) のトンネル効果について報告した。 ²)

トロポロン親分子は対称なポテンシャルを持つが、¹⁸O-8と-9置換体では零点エネルギー (ZE) が異なるため非対称な実効ポテンシャルを持つ。¹⁸O-8と-9間のZEの差はDFT計算によると 1.897 cm⁻¹と大きく、ポテンシャルの非対称性のために¹⁸O-8と-9間のプロトン移動が大きく阻害される。本研究ではこれまで検出できなかった¹⁸O-89置換体のトンネル遷移を新たにFTMW分光法により測定した。これによりトロポロンのプロトン移動の新しい知見を得たので報告する。

【実験】 NYCUのFTMW分光器を用いて8-30 GHzの領域で回転およびトンネル回転遷移を測定した。酸触媒下で水 (H₂¹⁸O : H₂¹⁶O 1:1)とトロポロンとの酸素交換反応により¹⁸O同位体を得た。超音速ジェット中での回転温度 T_r は1.5 K程である。

トンネル分裂幅の予想精度を上げるために多くの回転遷移 (*a*-、*b*-型、182及び35本)を測定した。測定準位間のトンネル回転相互作用の解析により、分裂幅の精度を以前の数十MHzから1MHz程に向上させた。これにより¹⁸O-89のトンネル回転遷移を9本、初めて測定した。

図2に24.725 GHzで観測されたトンネル回転遷移 4_{41} - 5_{50} を示す、2本のドップラー成分に分裂

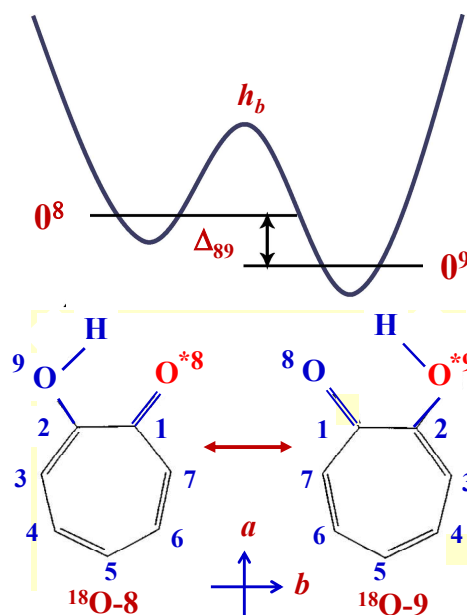


図1 ¹⁸O-8と-9の非対称ポテンシャル

する。この遷移は弱く約1時間の積算が必要であった。トンネル分裂の上下($0^u, 0^l$) 状態の強度比は、*a*-型回転遷移では **0.237** で回転温度 $T_r = 1.5$ K に対応するが、*b*-型回転遷移では **0.0545** と小さく、*b*-軸方向の電気双極子能率 (図1) がトンネル分裂の $0^u, 0^l$ 状態で大きく異なることを示す。

【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が $\Delta E_{89} = 50437.3264$ (12) MHz と精度良く求まった。また定数 F_{ij} はトンネル回転相互作用, $H_{\text{int}} = F_{ij} (J_a J_b + J_b J_a)$, を表わす。分裂幅は親分子の 29.194 GHz より小さいが、 ^{13}C -12 とほぼ等しい。摂動法、 $\Delta E_{ij}^2 = \Delta E_0^2 + \Delta_{ij}^2$, 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。 ^{18}O -89 種の Δ_{89} は 1.404 cm^{-1} で原子の位置がよりプロトンに近いほど置換の効果が大きくなる。 Δ_{ij} の符号は $\text{C}=\text{O}$ 側の $^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$ 置換体の方の **ZE** が大きいことを示す。ただし ^{13}C -12 では逆に **C-OH** 側 (^{13}C -2) が大きい。B3LYP 計算は符号を含めて実験値と良く一致する。 ^{18}O -89 のトンネル回転相互作用定数 F_{89} (9.168 MHz) は親分子の値 (16.457 MHz) の半分程である。また $\text{C}_s(\text{M})$ 対称分子に特有な相互作用定数 F_u が ^{18}O -89 (12.69 MHz) および ^{13}C -46, -37, -12 で有意に求まった。

【考察】 トンネル効果による状態混合の割合 ($c^2:s^2$) を計算した。非対称性の増加に伴い混合比は(50:50)から減少し ^{18}O -89 では (8:92) となる。相互作用定数 F_{ij} および F_u は状態混合の影響を受けるが計算は実験を良く再現する (表1)。 F_u の計算値は ^{18}O -89 では 13.22 MHz で図2の遷移に 2.0 MHz 程の影響を与える。

親分子の電気双極子は *a*-, *b*-軸で 3.434 と 0.741 D である。8-, 9-位の ^{18}O 置換により分子軸 *a* は ± 2.2 度回転する。軸の回転とトンネル効果による状態混合により、分裂二重項 ($0^u, 0^l$) で異なる大きさの *b*-軸の双極子 (-0.481, 0.743 D) を持ち、*b*-型回転遷移の強度に大きな違いを与える。また状態混合の減少に伴い *b*-型回転遷移の強度は増大し、逆にトンネル遷移では急速に減少する。 ^{18}O -89 では その強度比 ($T_{\text{un.}}/b$ -型) は **0.316** と計算されトンネル遷移は極めて弱い、これは測定結果とよく一致する。(謝辞: DFT 計算は九大院理・渡邊祥弘氏による。)

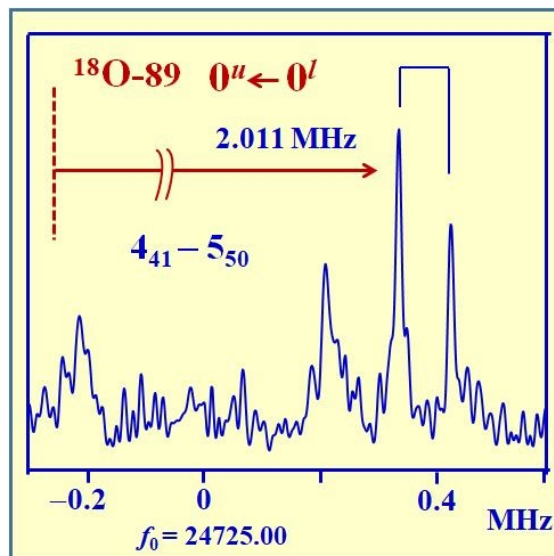


図2 ^{18}O -89 のトンネル回転遷移

表1 $^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$ -トロポロンの分子定数

Const.	Normal	^{18}O -89	^{13}C -46	^{13}C -37	^{13}C -12	Unit
ΔE_{ij}	29.194	50.437	29.381	33.754	50.356	GHz
Δ_{ij}	0.0	1.404	-0.110	-0.565	-1.369	cm^{-1}
B3LYP	0.0	1.897	-0.115	-0.595	-0.938	cm^{-1}
F_{ij}	16.456	9.224	16.001	14.357	9.273	MHz
cal.	(16.456)	9.300	16.352	14.233	9.541	MHz
F_u	---	12.557	1.768	6.93	13.70	MHz