

CO<sub>2</sub>-エチレンスルフィドのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大・総研大\*) ○折田由佳里・佐藤明範・川嶋良章・廣田榮治\*

【序】われわれはマイクロ波分光により CO-エチレンスルフィド(ES;(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S) 錯体<sup>1)</sup>の回転スペクトルを研究し、CO-ES 錯体の構造は ES 骨格平面に対して垂直な位置に CO があることがわかった。今回 CO と CO<sub>2</sub>、また CO<sub>2</sub>-ジメチルエーテル(DME;(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O) 錯体<sup>2)</sup>との錯体構造の違いを系統的に解明するため、CO<sub>2</sub>-ES 錯体の回転スペクトルを測定し、分子軌道計算の結果と比較した。

【実験】市販の ES と CO<sub>2</sub>をアルゴンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に希釈、混合したものを背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チェンバー内に導入して分子錯体を生成した。測定は 5 ~ 25 GHz の周波数領域を 0.25 MHz おきに 20 回積算、掃引して行った。CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>34</sup>S、CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>S<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S 同位体種は天然存在下で測定した。

【結果と考察】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から ES 単量体<sup>3)</sup>と Ar-ES 錯体<sup>4)</sup>、CO<sub>2</sub>-Ar 錯体<sup>5)</sup>によるものを除き、残った吸収線を CO<sub>2</sub>-ES 錯体に帰属した。12 ~ 13 GHz 近辺に現れる *b* 型 *Q* 枝( $K_a = 2 \leftarrow 1$ ) 遷移を手がかりに *a* 型遷移 28 本と、同程度の強度の *b* 型遷移 29 本を帰属した (図 1)。*c* 型遷移は観測されなかった。

スペクトルの解析には非対称コマ分子のハミルトニアンを用い、最小二乗法により回転定数と遠心力歪定数を決定した (表 1)。得られた回転定数から *c* 軸慣性モーメント、 $P_{cc} \equiv -(I_{cc} - I_{aa} - I_{bb}) / 2$  の値は 19.4253 uÅ<sup>2</sup> と算出され、ES 単量体の  $P_{bb}$  (=19.6394 uÅ<sup>2</sup>) と良く一致した。したがって CO<sub>2</sub>-ES 内の CO<sub>2</sub> は ES の CSC 角を 2 等分する面内にあると推定される。この結果は *c* 型遷移が観測されなかったことと符合する。この構造を基に同位体種のスペクトルを探索し、天然存在下で CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>34</sup>S の *a*、*b* 型遷移 17 本および CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>S<sup>13</sup>CH<sub>2</sub> の遷移 17 本、<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S の遷移 15 本のスペクトルを測定・帰属し、分子定数を得た。

各同位体種の回転定数から算出した *r<sub>s</sub>* 座標を図 2 に、数値を表 2 に示す。Ab initio MO 計算

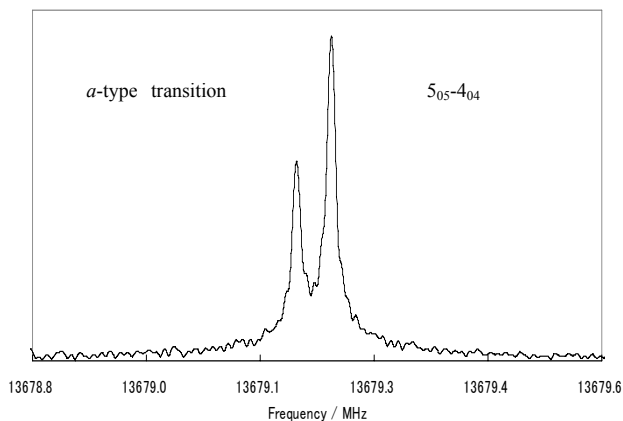


Fig.1 Observed spectrum of *a*-type transition of CO<sub>2</sub>-ES.

により構造最適化を行って得た回転定数は実験結果をよく再現した。この構造は類似分子である CO-ES 錯体の構造と似ている。しかし回転定数と遠心力歪定数の実測値から得た CO<sub>2</sub>-ES 錯体の重心間距離、van der Waals 結合の伸縮振動における力の定数、および結合エネルギーの値(表 3)を比較すると、CO<sub>2</sub>-ES 錯体の方が重心間距離が短く、CO<sub>2</sub>···ES 間の結合は CO-ES 錯体より強

Table.1 Observed and calculated molecular constants of CO<sub>2</sub>-ES complex.<sup>a)</sup>

	Observed	<i>ab initio</i> <sup>b)</sup>
<i>A</i> / MHz	5243.22208 (7)	5153.1
<i>B</i> / MHz	1494.56587 (4)	1498.6
<i>C</i> / MHz	1277.23962 (4)	1274.2
$\Delta_J$ / kHz	2.2038 (8)	
$\Delta_{JK}$ / kHz	1.9113 (18)	
$\Delta_K$ / kHz	4.825 (8)	
$\delta_J$ / kHz	0.35705 (12)	
$\delta_K$ / kHz	-0.85 (6)	
$P_{cc}$ <sup>c)</sup> / uÅ <sup>2</sup>	19.4253	19.349

<sup>a)</sup> The number in parentheses denotes  $3\sigma$ .

<sup>b)</sup> Calculated by an *ab initio* method at the MP2/6-311++G(d,p) level.

<sup>c)</sup> *c*-axis moment of inertia ;  $P_{cc} = 1/2 (I_a + I_b - I_c)$ .

いことがわかった。

CO<sub>2</sub>-DME 錯体<sup>5)</sup> と CO<sub>2</sub>-ES 錯体を比較した場合は、重心間距離は CO<sub>2</sub>-ES の方が長く、伸縮力の定数、結合エネルギーは CO<sub>2</sub>-DME の方が大きいことがわかった。また、S 原子の van der Waals 半径の値(1.85Å)と CO<sub>2</sub>-ES の  $r_{(C...S)}$  の差、O 原子の値(1.40Å)と CO<sub>2</sub>-DME 錯体の  $r_{(C...O)}$  に差があることがわかった。これらのことから CO<sub>2</sub>-DME 錯体には CO-ES 錯体や CO<sub>2</sub>-ES 錯体よりも水素結合の寄与が大きいことが関係していると思われる。このことは、CO-ES 錯体と CO<sub>2</sub>-ES 錯体の  $r_{(C...X)}$  の差は小さいが、CO<sub>2</sub>-DME 錯体の値は大きく離れていることからわかる。

Table.2  $r_s$  coordinates of CO<sub>2</sub>-ES complex.

	CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>34</sup> S	CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> S <sup>13</sup> CH <sub>2</sub>	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> -ES
$ a $ / Å	1.177	1.746	1.987
$ b $ / Å	0.880	0.667	0.175
$ c $ / Å	0.041	0.745	0.052

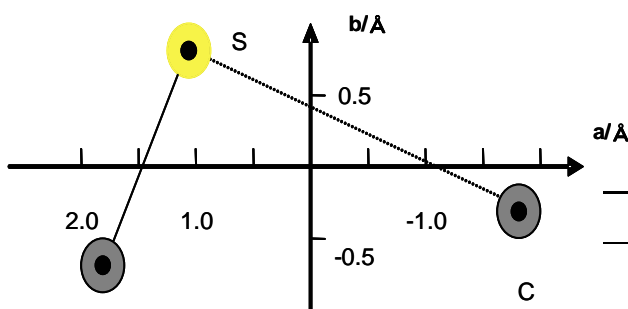


Fig. 2  $r_s$  coordinates of CO<sub>2</sub>-ES complex.

Table 3 Bond length, stretching force constant and dissociation energy

	CO-ES	CO <sub>2</sub> -ES	CO <sub>2</sub> -DME
$R_{c.m.}$ / Å	3.80	3.47	3.26
$k_s$ / Nm <sup>-1</sup>	3.20	6.91	10.9
$E_B$ / kJmol <sup>-1</sup>	3.85	6.95	9.7
$r_{(C...X)}$ / Å	3.47 <sup>a)</sup>	3.33	2.71

<sup>a)</sup> See Fig.2 for definition of  $r_{(S...C)}$ .

### 【参考文献】

- 1) 佐藤明範、川嶋良章、廣田榮治、分子分光研究会 (神戸) 2008.5
- 2) J. J. Newby, *et al*, *J. Chem. Phys.* **108**, (2004)
- 3) T. Hirao, T. Okabayashi, M. Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.* **208**(1), 148 (2001)
- 4) A. C. Legon, D. G. Lister, *Chem. Phys. Lett.* **189**, 149 (1992)
- 5) H. Mäder, *et al*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**(6), (1996)