

1P079

## FTMW 分光による CO とエチレンオキシドとの分子錯体

(神奈川工大・総研大\*) 佐藤明範、川嶋良章、廣田榮治\*

【序】これまでにジメチルエーテル(DME)を含むファンデルワールス錯体は十数種報告されている。そのなかでも希ガスや直線分子は「DME の非共有電子対方向に配置するもの」と「非共有電子対に挟まれ DME の骨格平面内に配置するもの」の二つに大分される。前者は二つの非共有電子対付近で安定な配置が存在するためにトンネル効果による大振幅振動をしており、後者は DME 骨格平面内に存在する H 原子が分子錯体の相手方の O 原子と水素結合するため、分子間に強い結合が生じている。一方 CO-DME 錯体では DME の骨格平面内に CO があり、さらに CO は DME に対し大振幅の振動をしていることから、他の錯体とは異なる構造になっている。<sup>1)</sup> そこで今回 DME の類似分子であるエチレンオキシド(EO; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)を取り上げ、DME と EO の分子間相互作用の差異について詳細な知見を得ることを目的として、フーリエ変換マイクロ波分光法により CO-EO 錯体の回転スペクトルを測定した。

【実験】市販の EO と CO をアルゴンで、それぞれ 0.5 % と 1.5 % に混合希釈し、背圧 3 ~ 5 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 8 ~ 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。精密測定では積算回数を 50 ~ 3000 回とした。CO-CH<sub>2</sub>O<sup>13</sup>CH<sub>2</sub> 同位体種は天然に存在するものを、<sup>13</sup>CO、C<sup>18</sup>O 同位体種は純度 99 % の試料を用いて同様の実験を行った。

【結果】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から EO 単量体<sup>2)</sup> と Ar-EO 錯体<sup>3)</sup> によるものを除き、残った吸収線を CO-EO 錯体に帰属した。10 ~ 11 GHz の範囲に現れた *c* 型 *Q* 枝 ( $K_a = 1 \leftarrow 0$ ) 遷移を手がかりに、*a* 型遷移 33 本と *c* 型遷移 29 本を帰属した。測定された吸収線には分裂はみられなかった。また *b* 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および三つの遠心力歪定数を決定した(表 I)。得られた回転定数から、*b* 軸慣性モーメント  $P_{bb}$  の値は 19.4779 uÅ<sup>2</sup> と算出され、EO 単量体の  $P_{aa}$  (=19.432 uÅ<sup>2</sup>) と良く一致した。したがって CO-EO 内の CO は EO の COC 角を 2 等分する面内にあると推定される。

この結果は *b* 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、CO-CH<sub>2</sub>O<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>、<sup>13</sup>CO-EO、C<sup>18</sup>O-EO 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  $r_s$  座標を表 I に示す。 $r_s$  座標から CO の核間距離は 1.122 Å と算出され、CO 単量体の核間距離(1.1309 Å)<sup>4)</sup> より

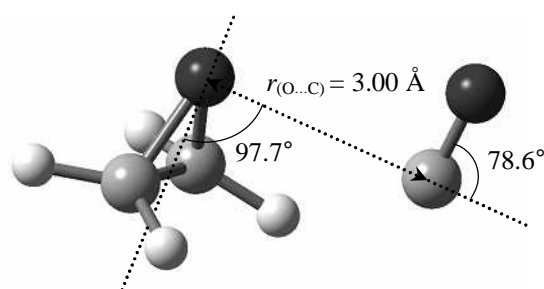


Fig. 1. Optimized structure of CO-EO.

0.01 Å 程短い値となった。

*Ab initio* MO 計算 (MP2/6-311++G(d,p)レベル) による構造最適化をおこなったところ、得られた回転定数は実験結果を良く再現した。図 1 に最適化された構造を示した。CO の C 原子は EO メチレン基の H 原子に近い方の配置であり、類似分子である CO-エチレンスルフィド(ES)錯体<sup>5)</sup>の構造とよく似ている。CO-DME 錯体のように CO が重原子平面内にある配置にも収斂したが、エネルギーは 224 cm<sup>-1</sup> ほど高いものであった。CO および EO 関連の未帰属線が残っていることから、他のコンフォマーが存在する可能性はあるが、現時点で見つかっていない。

回転定数と遠心力歪定数の実測値から得た重心間距離、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を算出すると、それぞれ 3.61 Å、3.25 Nm<sup>-1</sup>、3.54 kJmol<sup>-1</sup> となり、CO-DME の結果、3.68 Å、1.4 Nm<sup>-1</sup>、1.6 kJmol<sup>-1</sup> と比較すると、重心間距離はほとんど変わらないが、分子間結合は CO-DME より強いことがわかった。

Table I. Molecular constants and  $r_s$  coordinates for four isotomers of CO-EO.<sup>a)</sup>

	normal	CO-EO( <sup>13</sup> C)	<sup>13</sup> CO-EO	C <sup>18</sup> O-EO
<i>A</i> / MHz	13556.4232 (29)	13337.9498 (14)	13437.563(6)	13506.988(4)
<i>B</i> / MHz	2011.19673 (32)	1990.28614 (24)	1984.0222(8)	1917.2421(5)
<i>C</i> / MHz	1997.87017 (36)	1973.41325 (35)	1973.6466(9)	1906.0799(5)
<i>P<sub>bb</sub></i> / uÅ <sup>2</sup> <sup>b)</sup>	19.4779	20.0307	19.4743	19.4799
$\kappa$ <sup>c)</sup>	-0.9977	-0.9970	-0.9982	-0.9981
$\Delta_J$ / kHz	9.813 (4)	9.525 (6)	9.513(12)	9.041(8)
$\Delta_{JK}$ / kHz	44.217 (22)	44.05 (4)	40.50(6)	39.015(29)
$\Delta_K$ / kHz	81.9 (6)	[81.9] <sup>d)</sup>	82.9(12)	88.6(8)
<i>N</i> <sub>(a-type)</sub> <sup>e)</sup>	33	16	31	33
<i>N</i> <sub>(c-type)</sub>	29	14	26	21
$\sigma$ / kHz <sup>f)</sup>	16.7	7.7	28.1	18.2
<i>r<sub>s</sub></i> coordinates				
C( <i>a</i> )  or  O( <i>a</i> )  / Å		1.613	1.771	2.498
C( <i>b</i> )  or  O( <i>b</i> )  / Å		0.739	0.057	0.030
C( <i>c</i> )  or  O( <i>c</i> )  / Å		0.280	0.584	0.270

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

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

<sup>c)</sup> Asymmetry parameter is defined as  $\kappa = (2B - A - C) / (A - C)$ .

<sup>d)</sup> Fixed at the values for the normal species.

<sup>e)</sup> Number of fitted transitions.

<sup>f)</sup> Root means square deviation of the fit.

## 【参考文献】

- 1) Y. Kawashima, Y. Morita, Y. Tatamitani, N. Ohashi, and E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **127**, 194302 (2007)
- 2) C. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 976 (1974)
- 3) R. A. Collins, A. C. Legon and D. J. Millen, *J. Mol. Spectrosc.*, **135**, 435 (1986)
- 4) C. A. Parish, W. J. Lafferty, and R. J. Thibault, *J. Mol. Spectrosc.*, **14**, 79 (1964)
- 5) 佐藤明範、豊谷仁男、川嶋良章、廣田榮治、分子分光研究会 (2008)