

CO とプロピレンオキシド錯体のフーリエ変換マイクロ分光

(神奈川工大*・総研大**)○水野英成*・川嶋良章*・廣田榮治**

【序】プロピレンオキシド (PO) 錯体では、結合する相手が占める配置に *syn*, *anti* の 2 種の可能性がある。希ガスでは *anti* に近い構造、 H_2O や $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ では *syn* と *anti* の 2 種類の構造が報告されている。昨年、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光により CO_2 -PO 錯体の回転スペクトルを測定し、*anti* が安定構造であることを報告した。また、PO のメチル基内部回転障壁 V_3 を 857.4cm^{-1} と決定し、PO 単量体の値より約 12% 小さいという結果をえた。今回 CO-PO 錯体(図 1)を取り上げ、FTMW 分光によって分子間距離や分子間結合エネルギー E_B を求め *ab initio* 計算の結果と比較するとともに、さらに NBO (Natural Bond Orbital) 解析により結合エネルギーや安定な立体配置を検討して、類似分子の場合と比較したので報告する。

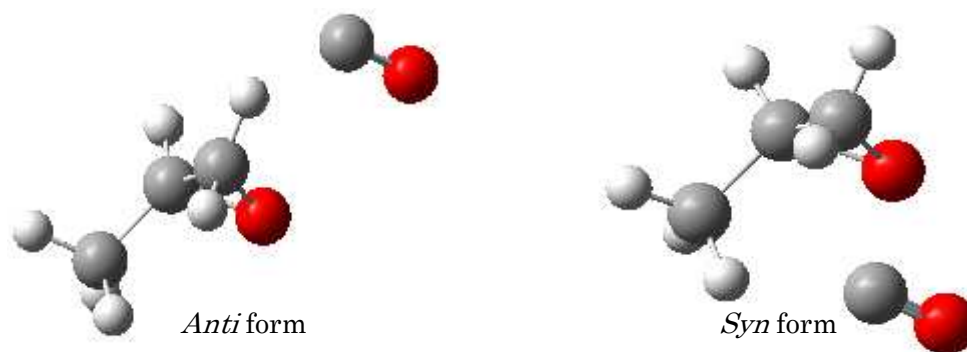


Fig.1 Two conformers of CO-PO complex.

【実験】市販の CO と PO をアルゴンで、それぞれ 0.7% と 1.3% に混合希釈し、背圧 3atm で分子線噴出ノズルから真空チャンバー内に導入した。6~20 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算した。精密測定では積算回数を 50~500 回とした。

【結果と考察】掃引周波数領域に検出した多数の吸収線から PO 単量体と Ar-PO 錯体によるものを除き、残った吸収線を CO-PO 錯体に帰属した。10.8 GHz 近辺に現れた *a* 型 ($K_c = 4 \leftarrow 3$) 遷移を手がかりに *a* 型遷移 26 本、*c* 型遷移 5 本を帰属した。また *b* 型遷移は観測されなかった。測定したスペクトルにはメチル基内部回転による分裂が見られた。最初に非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用い、最小二乗法により内部回転 *A* 状態のスペクトルを確定した。得られた回転定数を分子軌道計算 (MP2/6-311++G(d,p)level) の値と比較し、CO-PO 錯体の構造は *anti* 型であることを確認した。この構造をもとにメチル基の方向余弦を算出し、内部回転 *A* 状態と *E* 状態の回転スペクトルを、プログラム XIAM を用いて同時解析した。結果を表 1 に示す。得られたメチル基の内部回転障壁 V_3 の値は $869.33(88)\text{cm}^{-1}$ となり、 CO_2 -PO 錯体での値より PO 単量体の値 974cm^{-1} に近く、これより約 8% 小さい。まだ未帰属のスペクトル線があり、*syn* 型の存在の可能性を含めて、測定、解析を進めている。

MP2/6-311++G(d, p)により計算した座標から CO および PO の重心間距離 R_{cm} を、スペクト

ル解析からえた回転定数および遠心力歪定数を用いて力の定数 k_s と Lennard-Jones ポテンシャル仮定による結合エネルギー E_B を求めた。関連類似錯体についての結果ともに表 2 に示す。CO-PO の力の定数や結合エネルギーの値は CO-エチレンオキサイド (EO) や CO-エチレンスルフィド (ES) の値とよく一致していることがわかる。

MP2/6-311++G(d,p)を用い、ゼロ点振動に対する補正 ΔZPV と基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) によるカウンターポイズ補正 (CP) を行って CO-PO についてえた結合エネルギーの計算値 $D_0+50\%CP$ 、 4.9kJmol^{-1} 、は実験値とよく一致している。つぎに、NBO 解析を行い、錯体間の電荷移動 (ドナー・アクセプター相互作用) による安定化エネルギー CT を 2 次の摂動計算でもとめた。この安定化エネルギーの値は 9.4kJmol^{-1} と計算され、類似錯体では実験値 E_B と安定化エネルギー CT には良い相関関係(相関係数 0.912)があることがわかった(図 2)。

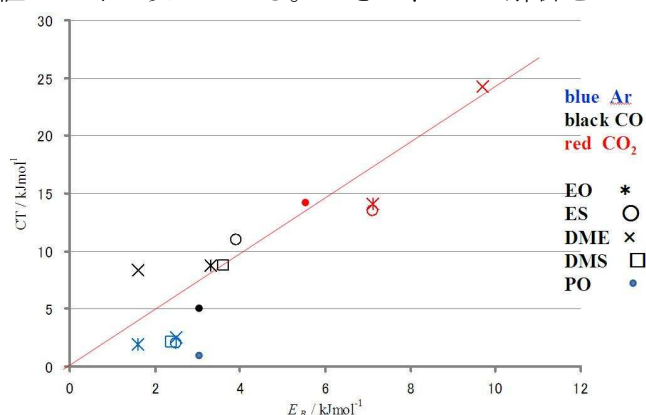


Fig.2 Relation between E_B and CT

Table 1. Observed rotational constants of CO-PO, compared with those calculated by an *ab initio* MO method.

Experimental	<i>Anti</i>	<i>ab initio</i>			
		Calculation	<i>anti</i>	<i>syn</i>	
A/MHz	8489.029 (12)	A/MHz	8384.992	5922.626	
B/MHz	1395.0661 (25)	B/MHz	1426.350	1667.388	
C/MHz	1317.1887 (20)	C/MHz	1351.614	1475.201	
D_J/kHz	3.6224 (14)	μ_a / D	1.813	-2.181	
D_{JK}/kHz	-16.462 (13)	μ_b / D	0.393	0.518	
d_1/kHz	-0.4282 (16)	μ_c / D	2.172	1.789	
d_2/kHz	-0.0126 (13)	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0	127	
$N(a\text{-type})$	26	Table 2 Distance R_{cm} , force constant k_s and bond energy E_B of containing CO_2 and CO.			
$N(b\text{-type})$	-				
$N(c\text{-type})$	5				
θ_a	67.11	$R_{cm}/\text{\AA}$	k_s/Nm^{-1}	E_B/kJmol^{-1}	
θ_b	103.48	$\text{CO}_2\text{-ES}$	3.47	6.9	7.0
θ_c	26.97	$\text{CO}_2\text{-EO}$	3.26	8.0	7.1
F_0/MHz	160.949	$\text{CO}_2\text{-PO}(\text{anti})$	3.47	4.6	4.8
V_3/cm^{-1}	869.33 (88)	CO-ES	3.80	3.2	3.9
σ/kHz	4.1	CO-EO	3.61	3.3	3.6
		$\text{CO-PO}(\text{anti})$	3.92	2.7	3.4