

フーリエ変換マイクロ波分光と量子化学計算による
エチレンオキシドとエチレンスルヒド錯体の構造解析

(神奈川工大*・総研大**)○間瀬貴之*・川嶋良章*・廣田榮治**

Conformational analysis of the ethylene oxide-ethylene sulfide complex using
Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations

(Kanagawa Inst. Tech.* and The Graduate Univ. Advanced Studies**)

Takayuki Mase*, Yoshiyuki Kawashima*, and Eizi Hirota**

【序】分子間力について包括的知見をえるため、 C_{2v} など対称性の高い成分分子からなる分子錯体をフーリエ変換マイクロ波分光 (FTMW) および量子化学計算により系統的に研究してきた¹⁾。その際、酸素原子と硫黄原子が果たす役割の差に注目し、具体的にはエチレンオキシド (EO)、エチレンスルヒド (ES)、ジメチルエーテル (DME)、ジメチルスルヒド (DMS) などを取り上げ、分子構造や構成分子間運動の詳細を明らかにした。DME 二量体は3個の弱い水素結合により安定な錯体を形成することが報告されており²⁾、DMS-DME の二量体も研究されている³⁾が、DMS 二量体の存在は不思議なことに確認されていない。EO、ES それぞれの二量体は無極性錯体を形成するためか、研究報告はない。今回、EO-ES 錯体の検出に成功し、分子構造を決定し分子間振動について検討した。

【計算】EO、ES の二量体につき、Gaussian09 を用いて分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。EO 二量体、ES 二量体には、2個の分子が垂直対称面を共有するアンチパラレル型と重原子分子面がお互いに垂直な型が安定に存在する。アンチパラレル二量体では双極子モーメントが打ち消しあうので回転スペクトルは観測されない。垂直二量体はアンチパラレル型に比べてエネルギーが $250\sim 333\text{ cm}^{-1}$ 高い。EO-ES のヘテロ二量体にも同様の2個の安定構造: アンチパラレル型 (conformer I)、垂直型 (conformer II) がある (図1)。安定化エネルギー、ゼロ点振動補正、回転定数、双極子モーメントの計算値を表1にまとめた。

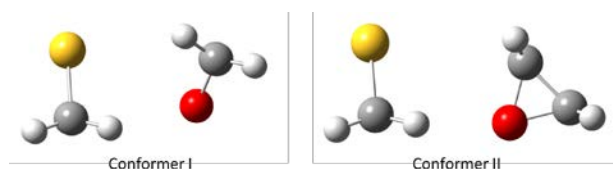


Fig.1 Two stable conformers of the EO-ES complex

【実験】EO と ES を等量混合し、アルゴンガスで約 0.5% に希釈した。背圧を 4~5 気圧とし 8 GHz 領域を掃引した。精密測定は積算回数 200~1000 回で行った。天然に存在する ^{34}S および 2 個の ^{13}C 種の回転スペクトルを測定した。

【結果】8 GHz 領域で観測したスペクトルから、EO と ES 単量体、Ar-EO、Ar-ES のものを除き、 $J = 3\leftarrow 2$ 、 a 型遷移を検出した。 $J = 2\leftarrow 1$ から $8\leftarrow 7$ までの a 型遷移 39 本と弱い b 型遷移 14 本を帰属した。 c 型遷移は観測されなかった。また、 a 型遷移、 $3_{22}\leftarrow 2_{21}$ 、 $3_{21}\leftarrow 2_{20}$ 、 $4_{32}\leftarrow 3_{31}$ 、 $4_{31}\leftarrow 3_{30}$ 、 $5_{42}\leftarrow 4_{41}$ 、 $5_{41}\leftarrow 4_{40}$ は強度の等しい 2 本に分裂 (約 20kHz) して観測され、解析にはそれらの平均値を用いたところよい収束をえた。 b 型遷移、 $3_{22}\leftarrow 2_{11}$ 、 $3_{21}\leftarrow 2_{12}$ 、 $4_{23}\leftarrow 3_{12}$ 、 $4_{22}\leftarrow 3_{13}$ 、 $4_{23}\leftarrow 4_{14}$ 、 $4_{22}\leftarrow 4_{13}$ などは 3 重線で、中心線の強度が強く、弱いサテライトを両脇に伴う。解析には中心線の周波数を用いた。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の

A-reduced Hamiltonian を使い、3 個の回転定数と 5 個の遠心力歪定数 A_J , A_{JK} , A_K , δ_J , δ_K を最小二乗法により決定した。得られた分子定数を表 2 に示す。決定した回転定数を量子化学計算の結果と比べ、検出した EO-ES 錯体は conformer I であると結論した。同様に自然存在比の ^{34}S と ^{13}C 同位体種のスペクトル帰属を行った。Conformer I は C_s 対称性に属するので、2 個の炭素原子は等価であり ^{13}C 種の存在比は 2 倍になる。 ^{34}S と $^{13}\text{C}(\text{EO})$ および $^{13}\text{C}(\text{ES})$ 同位体では、 a 型遷移 28 本を観測・帰属することができたが、 b 型遷移は検出できなかった。最小 2 乗法解析には、2 個の遠心力歪定数 A_K と δ_K をノーマル種の値に固定した。得られた回転定数を表 2 に示す。

Table 1 Calculated dissociation energies D_e , counterpoise (CP) corrections for the basis set superposition errors, zero-point vibrational energy (ΔZPV) corrections, predicted rotational constants, and dipole moment components of the EO-ES complex at the MP2/6-311++G(d, p) level of the theory

	conformer I	conformer II
D_e / kJmol^{-1}	22.4	19.4
CP / kJmol^{-1}	8.6	7.5
$\Delta\text{ZPV} / \text{kJmol}^{-1}$	3.0	2.9
$D_0 = D_e + \Delta\text{ZPV} / \text{kJmol}^{-1}$	19.4	16.5
$D_0 + 50\% \text{CP} / \text{kJmol}^{-1}$	15.1	12.8
A / MHz	5259.2	6162.4
B / MHz	1447.4	1231.7
C / MHz	1374.0	1131.5
μ_a / D	1.28	2.33
μ_b / D	0.29	0.44
μ_c / D	0.00	0.00

Table 2 Molecular constants of the normal, ^{34}S , $^{13}\text{C}(\text{EO})$, and $^{13}\text{C}(\text{ES})$ species of the EO-ES complex and the substituted coordinates of the S and the two C atoms in the normal species of the EO-ES complex

	normal	^{34}S	$^{13}\text{C}(\text{EO})$	$^{13}\text{C}(\text{ES})$
A / MHz	5220.98936 (57)	5153.570 (26)	5185.667 (32)	5154.706 (32)
B / MHz	1400.07297 (23)	1383.36387 (10)	1380.29696 (13)	1389.91138 (14)
C / MHz	1327.29209 (23)	1307.927342 (96)	1310.78746 (12)	1317.43521 (13)
A_J / kHz	1.48589 (64)	1.46046 (33)	1.44595 (42)	1.45247 (45)
A_{JK} / kHz	5.5832 (35)	5.3728 (99)	5.4005 (69)	5.5335 (74)
A_K / kHz	-5.21 (12)	(-5.21)	(-5.21)	(-5.21)
δ_J / kHz	0.07952 (40)	0.08107 (48)	0.07478 (61)	0.07841 (66)
δ_K / kHz	-1.37 (11)	(-1.37)	(-1.37)	(-1.37)
$N_a / -$	57	28	28	28
$N_b / -$	21	---	---	---
σ / kHz	1.5	1.3	1.2	1.3
$a_s (\text{\AA})$	---	1.5069	-2.1790	1.4696
$b_s (\text{\AA})$	---	-0.8223	-0.3779	0.8545
$c_s (\text{\AA})$	---	0.00	0.7167	0.7435

【錯体の分子構造と分子間力】

得られた同位体種の回転定数から置換座標を求めた。ただし、 ^{34}S の実測置換座標 $c_s (\text{S})$ は絶対値の小さな虚数となったので、この値をゼロと仮定した。置換座標を表 2 に示す。 c 型遷移が観測されなかったこと、 ^{13}C 種の相対強度が約 2 倍強いことおよび ^{34}S 種の c_s 座標が虚数であることから EO-ES 錯体は ab 面を対称面とする C_s グループに属すると結論した。EO-ES および類似錯体の力の定数 k_s 、安定化エネルギー E_B 、分子間距離 R_{cm} および NBO 解析による電荷移動相互作用 CT エネルギーを表 3 に示す。EO-ES の分子間結合は、類似錯体の中でもっとも強い。 a 型遷移および b 型遷移で測定された小さな分裂は a 軸まわりの捩れ振動によるものと推定しており、この線に沿って引き続き検討を重ねている。

Table 3 Estimated stretching force constant k_s , binding energy E_B , distance between the centers of the mass of monomers R_{cm} , and the calculated stabilized energy of the charge transfer CT of the EO-ES and related complexes

	k_s / Nm^{-1}	E_B / kJmol^{-1}	$R_{cm} / \text{\AA}$	CT / kJmol^{-1}
CO-EO	3.3	3.6	3.607	8.77
CO ₂ -EO	8.0	7.1	3.259	14.06
CO-ES	3.2	3.9	3.796	10.96
CO ₂ -ES	6.9	7.1	3.471	13.52
EO-ES	9.7	10.0	3.518	17.91

【参考文献】¹⁾ Y. Kawashima, et al., *J. Phys. Chem. A* **116** (2011) 1224.

²⁾ Y. Tatamitani, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 2739.

³⁾ 豊谷仁男・川嶋良章・廣田榮治、1P122 分子構造総合討論会(2005)、タワーホール船堀(東京)