

1P018

X₂Y-NCS、X₂Y-NCO (X = F,Cl、Y = PS,PO) の

マイクロ波分光

(上智大学) 多治見雄暉、久世信彦

Microwave Spectra of X₂Y-NCS and X₂Y-NCO (X = F,Cl、Y = PS,PO)

(Sophia Univ.) Yuki Tajimi, Nobuhiko Kuze

【序】

シアン酸イオン (OCN⁻) とチオシアン酸イオン(SCN⁻)はそれぞれ NCO⁻、NCS⁻という共鳴構造を持ち、窒素または酸素(硫黄)のどちらも求核剤として作用する両座配位子である。本研究室ではこれまでマイクロ波分光によりシアン基 (-NCO)、チオシアン基 (-NCS) を有する分子の安定構造や結合に至るまでの反応経路を知ることがを目的に構造決定を行ってきた。本研究では F₂PSNCO、F₂PSNCS、Cl₂PONCO

の 3 種のシアン基、チオシアン基を有する分子の最安定構造を量子化学計算及びマイクロ波分光により決定し、各置換基が分子の立体配座にどのような影響をもたらすのかを検討することを目的とした。Fig.1 には F₂PSNCO の安定構造と考えられる *syn* 型、*anti* 型を示す。

他の分子も同様に *syn,anti* の異性体を有し、安定構造と考えられる。

【実験】

マイクロ波スペクトルの測定は 100 kHz 矩形波シュタルク変調型マイクロ波分光器を用いて行った。

3 m の X-band の導波管セルを用いて、周波数領域 26.0~40.0 GHz、試料圧 10~17 Pa、シュタルク電圧 50~500 V、の条件下において行った。

【*ab initio* 計算】

Gaussian09 プログラムを用いて計算レベル MP2/6-311++G(d,p)、MP2/aug-cc-pvtz で *ab initio* 計算を行いそれぞれの分子の回転定数、双極子モーメント、分子内ポテンシャル曲線を得た。F₂PSNCO の計算レベル MP2/6-311++G(d,p)における計算結果を Fig.2 に示す。回転定数及び双極子モーメントはそれぞれ A, B, C = 2638.33, 1364.52, 1112.18 MHz、 $\mu_a, \mu_b, \mu_c = -1.240, -0.533, 0.000$ Debye と求められた。計算結果より①*anti* 型より *syn* 型の異性体が安定配座である。②双極子モーメントより得られるスペクトル線は a-type 由来のものである。この 2 点を考慮し、得られる予測回転遷移スペクトルを算出し(Fig.3)測定を行った。

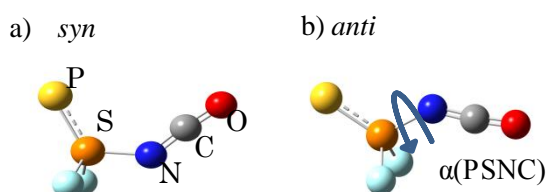


Fig.1 F₂PSNCO (a)*syn* (b)*anti*

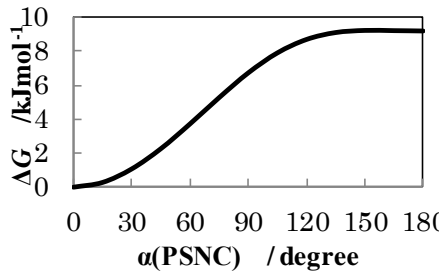


Fig.2 二面角 $\alpha(\text{PSNC})$ における分子内ポテンシャル曲線

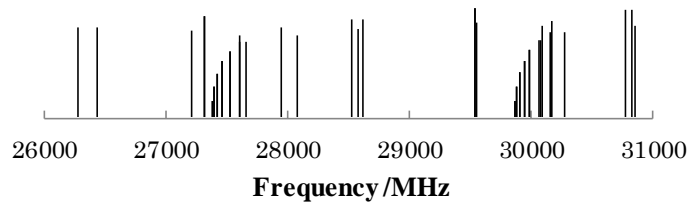


Fig.3 予測回転遷移スペクトル

【結果と考察】

シュタルク電圧を 100V で測定したスペクトルの一部を Fig.4, Fig.5 に示す。各グループの間隔と理論計算による $B+C$ の値(2476.70 MHz)を比較することによってスペクトル線は $F_2\text{PSNCO}$ 由来のものであると考えられた。理論計算の結果を加味して考えるとグループ I は $J=12\leftarrow 11$ 、グループ II は $J=13\leftarrow 12$ の遷移である。得られた強度の大きなピークは K_{-1} の大きな遷移によるものであると考えられ、現在各遷移の K_{-1} 、 K_{+1} の帰属を目標に、より高いシュタルク電場に調整しながら、 K_{-1} の小さな遷移の測定を行っている。他の分子に関しても同様に現在理論計算の結果を参考にしながら帰属を目標として測定を行っている。

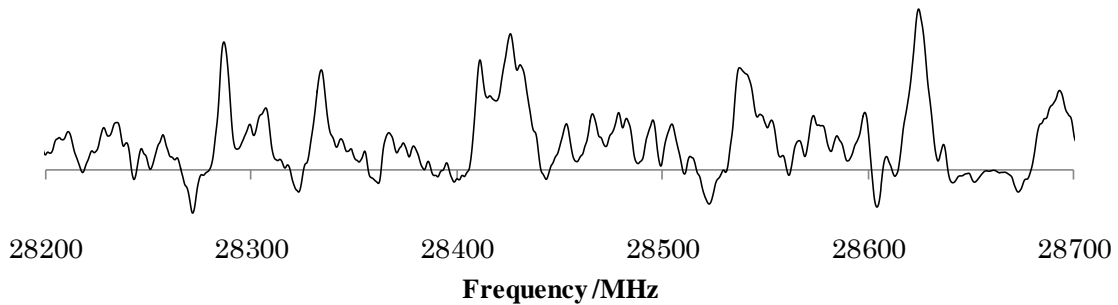


Fig.4 得られた回転遷移スペクトルの一部(グループ I)

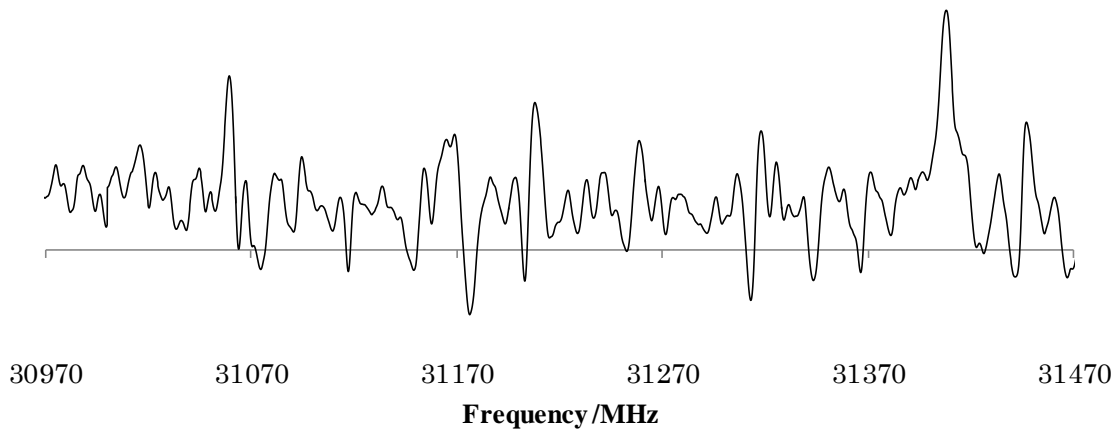


Fig.5 得られた回転遷移スペクトルの一部(グループ II)