

窒素分子とエチレンスルヒドおよびジメチルスルヒドとの分子錯体の
フーリエ変換マイクロ波分光 (第2報)

(神奈川工科大¹・総研大²) ○岩野 栄¹・川嶋良章¹・廣田榮治²

FTMW spectroscopy on the N₂-ES and N₂-DMS complexes

(Kanagawa Inst Tech¹, Grad Univ Advanced Studies²)

○Sakae Iwano¹, Yoshiyuki Kawashima¹, Eizi Hirota²

【序】近接距離における分子間力の詳細を明らかにするため、対称性の高い分子としてジメチルエーテル(DME)、ジメチルスルヒド(DMS)、エチレンオキシド(EO)、エチレンスルヒド(ES)を選び、希ガス(Rg)、CO、N₂、CO₂との2分子錯体をフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により系統的に研究してきた。¹⁾ 前回 N₂を含む分子錯体として¹⁵N₂-ES、¹⁵NN-ES、¹⁵N₂-DMS、¹⁵NN-DMSの回転スペクトルを測定・帰属し、N₂-ESとN₂-DMS錯体ともにN₂分子はESやDMSの重原子平面CSCに対して垂直に配位していることを報告した。²⁾ 錯体の最適化構造は(図1、図2)示した通りで、N₂分子を含む対称面はN₂-ESでは*a-b*面、N₂-DMSでは*a-c*面であった。今回¹⁴N₂-ES、¹⁴N₂-DMSの*ortho*と*para*の帰属、*eQq*の解析とDMSの2つのメチル基による内部回転分裂から*V*₃を解析すること、量子化学計算と比較することを目的とした。

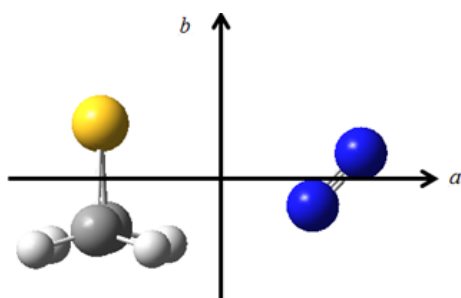


Fig.1 Molecular structure of the N₂-ES

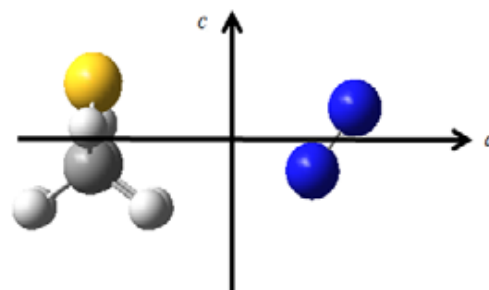


Fig.2 Molecular structure of the N₂-DMS

【実験】市販のESあるいはDMS 0.5%を1.5%のN₂と混合し、アルゴンで希釈した。背圧を3~5気圧として、5~25GHzの周波数領域を0.25MHz毎に20回積算して、掃引した。精密測定は積算回数100~1000回で行った。

【結果と考察】1. N₂-ESのスペクトル *b*型*R*枝遷移*J*=1←0~9←8、*Q*枝遷移*J*=1~8を測定し、¹⁴N₂-ES *ortho*と*para*において*b*型遷移をそれぞれ20本、32本測定帰属した。いずれの錯体においても*a*型遷移は測定できなかった。非対称コマのハミルトニアン(*A*-reduced)を用い、最小二乗法で回転定数、遠心力歪定数、核四重極子定数を求めた(表1)。¹⁴N₂-ES *ortho*に対する標準偏差が大きいのは、¹⁴N₂-ES *para*に比べて超微細構造(hfs)による分裂の本数が多く解析が困難なためである。N₂-ES内の*r*_s(N≡N)結合距離は¹⁴N₂-ES、¹⁵N₂-ESで、それぞれ1.071(5)Å、1.057(5)Åとなり、N₂自由分子の*r*₀(N≡N)=1.10071Åよりも短い。

Table 1 Molecular constants of the $^{14}\text{N}_2\text{-ES}$, $^{15}\text{NN-ES}$, and $^{15}\text{N}_2\text{-ES}$

	$^{14}\text{N}_2\text{-ES (ortho)}$	$^{14}\text{N}_2\text{-ES (para)}$	$^{15}\text{N}_2\text{-ES (ortho)}$	$^{15}\text{N}_2\text{-ES (para)}$	$^{15}\text{NN-ES (inner)}$	$^{15}\text{NN-ES (outer)}$
A /MHz	7534.185 (35)	7531.58597 (83)	7495.41850 (43)	7497.38297 (48)	7512.04530 (50)	7518.52168 (80)
B /MHz	1658.611 (43)	1658.44634 (44)	1588.72568 (33)	1588.81347 (32)	1631.7179 (60)	1613.3913 (16)
C /MHz	1516.320 (30)	1516.24088 (48)	1456.34945 (35)	1456.36435 (33)	1492.98395 (57)	1477.8686 (14)
Δ_J /kHz	7.3 (13)	8.4398 (24)	7.845 (35)	7.8668 (22)	8.1168 (35)	8.2386 (14)
Δ_{JK} /kHz	8.9 (19)	8.778 (24)	6.564 (11)	9.156 (11)	9.718 (14)	8.416 (37)
Δ_K /kHz	13.9 (10)	8.38 (16)	16.832 (38)	26.961 (42)	17.99 (10)	18.04 (15)
δ_J /kHz	4.20 (12)	0.44489 (28)	0.8076 (10)	0.81638 (86)	0.8494 (14)	0.857 (39)
δ_K /kHz	3.76 (72)	3.73 (11)	13.28(13)	14.41 (12)	15.32 (27)	15.15 (76)
χ_{aa} /MHz	-0.587 (13)	-0.5872 (25)	---	---	-0.6217 (22)	-0.5830 (15)
$\chi_{bb}\text{-}\chi_{cc}$ /MHz	-3.400 (29)	-3.7028 (40)	---	---	-3.6732 (37)	-3.7868 (26)
$N_{(b\text{-type})}$ /-	20	32	44	44	26	22
σ /kHz	49.6	4.7	2.8	3.1	2.6	3.3

2. $\text{N}_2\text{-DMS}$ のスペクトル c 型遷移を $^{14}\text{N}_2\text{-DMS ortho}$ と $para$ でそれぞれ 28 本と 22 本測定帰属した。いずれの錯体においても a 型遷移は測定できなかった。 $^{14}\text{N}_2\text{-DMS ortho}$ と $para$ 、 $^{15}\text{NN-DMS inner}$ と $outer$ のスペクトル解析は、 eQq の分裂パターンを予測し、メチル基内部回転による分裂を考慮して行った。 S -reduced ハミルトニアンを用い、最小二乗法で $^{14}\text{N}_2\text{-DMS}$ の $ortho$ 、 $para$ の回転定数と遠心力歪定数、核四重極子定数を求めた。 $para$ 以外は高次の遠心力歪定数 H_{JK} 、 H_{KJ} を加える必要があった。 $^{14}\text{N}_2\text{-DMS ortho}$ の標準偏差が大きいのは $^{14}\text{N}_2\text{-DMS para}$ に比べて超微細構造 (hfs) による分裂の本数が多く、メチル基内部回転による分裂も加わって解析を困難にしたためである。

3. 類似錯体との比較

類似錯体を含めて NBO 解析を行い、CT を計算した。電荷移動による安定化エネルギー-CT ($=\Delta E\sigma\sigma^*$) と結合エネルギー- E_B との相関を図 3 に示す。安定化エネルギー-CT と結合エネルギー- E_B の間には良い相関のあることが分かった。図 3 より、 CO_2 を含む分子錯体で安定化エネルギーと結合エネルギーが大きいことから分子間での電荷の移動が起こりやすく、結合が強いと考えられる。 Ar 、 N_2 、 CO を含む錯体の順に E_B と CT が漸増していることが分かる。

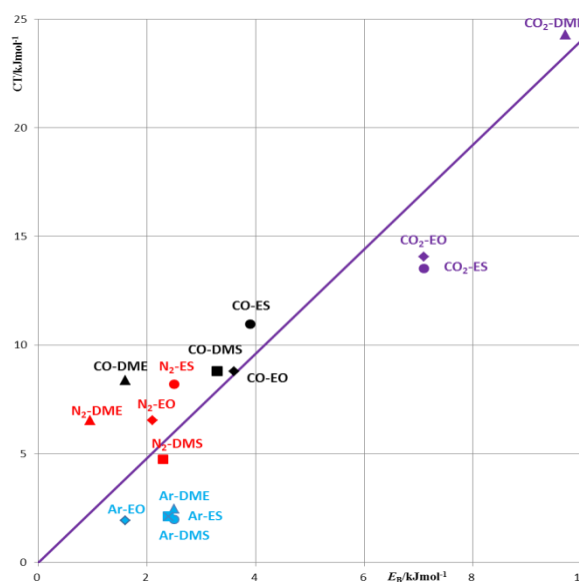


Fig.3 Relationship between the charge transfer energy CT and the binding energy E_B

【文献】¹⁾ Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A* **116**, 1224 (2012).

²⁾ 第 16 回分子分光研究会 (2016) 東京