

フーリエ変換マイクロ波分光法によるジメチルスルフィドを含んだファンデルワールス錯体の研究

(神奈川工大・総研大*) ○豊谷仁男、川嶋良章、廣田榮治*

【序】ジメチルスルフィド(DMS、 CH_3SCH_3)は、自然起源の含有機硫黄化合物の中で最も多く大気中に存在する物質であることが知られている。この分子は海洋生物により生産され、大気・海洋境界面において酸化されて硫酸エアロゾルを生成し雲の凝結核となり、地球の気候変動に大きな影響をおよぼす物質であるとされ、近年大気環境化学などの分野で注目されている。大気中での DMS 分子の挙動を考える上で、DMS と希ガスや簡単な分子とのファンデルワールス錯体の研究を行い、分子間相互作用に関する詳細な知見を得ることは重要である。この種の弱く結合した分子種を生成・観測するのに有効な手法の一つであるフーリエ変換マイクロ波分光法による DMS を含むファンデルワールス錯体に関する研究は行われていない。そこで、本研究では DMS を含むファンデルワールス錯体の中でも特に、 $\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$ 型の微弱な水素結合によって錯体を形成していると予想される DMS 二量体に着目してフーリエ変換マイクロ波分光法による回転スペクトルの研究を行った。また、DMS とジメチルエーテル(DME、 CH_3OCH_3)からなるファンデルワールス錯体の測定も行ったので併せて報告する。

【実験】回転スペクトルの測定には、フーリエ変換型マイクロ波分光器を用いた。DMS 二量体の測定には DMS をアルゴンガスで 1 %に希釈した試料を用い、また DMS と DME からなる錯体の測定には DMS と DME をアルゴンガスでそれぞれ 1 %と 0.5 %に希釈した混合試料を用いた。これらの試料を背圧 2 atm で分子線噴射パルスノズルから真空チェンバー内に超音速ジェットとして噴出させ、分子錯体を生成した。DMS 二量体の測定は、7~22 GHz の周波数領域を 30 回積算しながら掃引し、DMS と DME からなる錯体の測定は、7~14 GHz の周波数領域を 30 回積算しながら掃引した。

【結果と考察】

[DMS 二量体] 測定の結果、7~22 GHz の周波数領域で多数の吸収線を観測することができた。観測された吸収線から、DMS 単量体および各同位体種の吸収線を除き、残った 42 本の吸収線が DMS 二量体のものか $\text{DMS}\cdots\text{Ar}$ 錯体のものであるかを判定するために、バッファガスを Ar から Ne に換えて測定を行ったところ、4 本の吸収線しか観測することができなかった。したがって多くの吸収線が $\text{DMS}\cdots\text{Ar}$ 錯体のものであることが判明した。現在のところ残った 4 本の吸収線には規則性が無くて帰属はできていない。また、 $\text{DMS}\cdots\text{Ar}$ 錯体の吸収線からも規則性を見つけることができず目下解析中である。

[DMS と DME からなる錯体] 測定の結果、7~14 GHz の周波数領域で多数の吸収線を観測することができた。観測された吸収線から、DMS 単量体と各同位体種、 $\text{DMS}\cdots\text{Ar}$ 錯体、DME 単量体と二量体および $\text{DME}\cdots\text{Ar}$ 錯体の吸収線を除き、残った吸収線から、約 2 GHz 間隔に 3 本ずつ現れている *a*-型遷移の *R*-枝を帰属することができた。更に測定・解析を進めた結果、計 90 本の *a*-型遷移の *R*-枝と 7 本の *c*-型遷移の *R*-枝を帰属することができた。これらの吸収

線のうち *a*-型遷移では K_a が 2 以上のものとすべての *c*-型遷移でメチル基の内部回転によると思われる分裂を示していた。DMS と DME からなる錯体には、DMS⋯DME 錯体と DME⋯DMS 錯体の 2 種類が考えられるが、今回測定した 7~14 GHz の周波数領域では 1 種類の分子錯体の吸収線しか観測することができなかった。観測された錯体の平面慣性モーメント $P_{bb}(=0.5 \times (I_a + I_c - I_b))$ は $66.416 \text{ u}\text{\AA}^2$ であり、これは DMS 単量体の平面慣性モーメント $P_{aa}(=0.5 \times (I_b + I_c - I_a))=63.162 \text{ u}\text{\AA}^2$ と DME 単量体の平面慣性モーメント $P_{cc}(=0.5 \times (I_a + I_b - I_c))=3.207 \text{ u}\text{\AA}^2$ の和 $66.369 \text{ u}\text{\AA}^2$ と良く一致していることから、今回観測した回転スペクトルは DMS⋯DME 錯体のものであることがわかった。この平面慣性モーメントの一致と、*b*-型遷移が観測されなかったことから DMS⋯DME 錯体は *ac* 平面において平面对称であることが言える。したがって平面对称であることを考慮して分子構造を決定した。決定した分子構造から、DMS⋯DME 錯体は 1 本の S⋯H-C 型水素結合 ($r_1=2.97 \text{ \AA}$) と 2 本の C-H⋯O 型水素結合 ($r_2=2.56 \text{ \AA}$) で結合していることがわかった(図 1 参照)。今回 DMS 二量体と DME⋯DMS 錯体の回転スペクトルが観測できなかったことから、これらの錯体と DME 二量体と DMS⋯DME 錯体を含めた 4 種類の錯体について *ab initio* 分子軌道計算を行い、これら錯体の分子構造と解離エネルギーを求め、実験で得られた結果と比較した(表 1 参照)。分子軌道計算は、Gaussian98 上で基底関数に 6-311G(d,p)を用いて、MP2 法により行った。

表 1. 各種ファンデルワールス錯体の実験値と *ab initio* 分子軌道計算との比較

	(DME) ₂		DMS⋯DME		DME⋯DMS	(DMS) ₂
	Observed	<i>ab initio</i>	Observed	<i>ab initio</i>	<i>ab initio</i>	<i>ab initio</i>
<i>A</i> / MHz	5396.819	5472.56	4173.459	4137.70	4828.17	3743.62
<i>B</i> / MHz	1256.4886	1312.97	1007.50599	1029.37	1037.50	748.85
<i>C</i> / MHz	1234.6834	1287.78	984.46476	1010.08	1027.88	745.71
μ_a / D	—	1.65	—	2.79	0.23	1.89
μ_b / D	—	0.00	—	0.00	0.50	0.00
μ_c / D	—	1.06	—	0.99	0.00	0.52
$r_1(\text{X}\cdots\text{H}-\text{C})$ / \AA	2.53	2.41	2.97	3.06	2.43	3.09
$r_2(\text{C}-\text{H}\cdots\text{X})$ / \AA	2.65	2.54	2.56	2.46	3.22	3.01
$-\Delta E$ / kJ mol ⁻¹	5.7	5.4	7.0	6.7	4.3	1.8

$\Delta E = E(\text{dimer}) - E(\text{monomer 1}) - E(\text{monomer 2})$ X=O, S (図 1 参照)

表 1 から、DME 二量体と DMS⋯DME 錯体の分子軌道計算は、実験結果を良く再現していると考えられる。したがって分子軌道計算の結果から、今回観測することができなかった DME⋯DMS 錯体に関しては、双極子モーメントが小さいため、検出するには 30 回の積算では不十分であったことが示唆された。また、DMS 二量体に関しては、他の錯体と比較して解離エネルギーが小さいことから、かなり弱い分子間力で錯体を形成しており、検出するためには分子線の温度を更に下げる必要があることがわかった。今後は、これらの錯体の検出を試み回転スペクトルの解析を行う予定である。

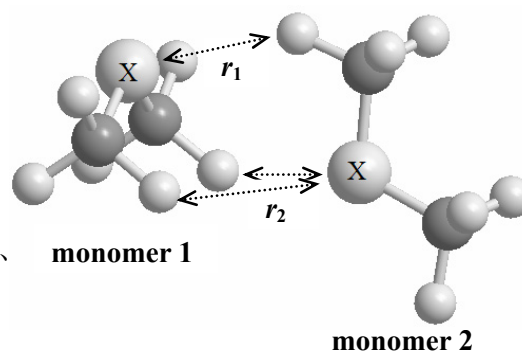


図 1. 錯体の分子構造

X=O, S

r_1, r_2 水素結合距離