

FTMW 分光による DMS-DME 錯体の研究(2)

(神奈川工大^a, 総研大^b) ○川嶋良章^a・畳谷仁男^a・廣田榮治^b

Study on the DMS-DME complex by FTMW spectroscopy (2)

(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Advanced Studies^b) Yoshiyuki Kawashima^a, Yoshio Tatamitani^a,
Eizi Hirota^b

The ground-state rotational spectrum of the dimethyl sulfide-dimethyl ether (DMS-DME) complex was reinvestigated by Fourier transform microwave spectroscopy, by extending the observation to *a*-type transitions of the ³⁴S and three ¹³C species and by examining splittings observed in some *a*-type and *c*-type transitions involving $K_a = 2$ or 3 states. We have thus improved the structure of the complex from that reported in our previous study. We have interpreted the observed splittings in terms of internal rotations of the two methyl groups of the DMS and of the “free”, i.e. outer one in the DME. The barrier height V_3 to internal rotation of the CH₃ in the DME thus derived is smaller than that of the DME monomer, while the V_3 of the CH₃ groups in the DMS is larger than that of the DMS monomer.

【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、対称性の高い分子を選び、それらの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。地球大気など広い領域で重要な役割を果たしながら、その分子間錯体についてほとんど研究されてこなかったジメチルスルヒド (DMS) を取り上げ、ジメチルエーテル (DME) との錯体が図 1 のような面対称配置をとることを回転スペクトルの観測から明らかにした。¹⁾ 今回、錯体構造をより詳しく決定するため同位体種のスペクトルを観測すること、また一部の回転スペクトルに見られる分裂からメチル基の内部回転の詳細を明らかにすることを目的として、スペクトルの観測解析を行った。

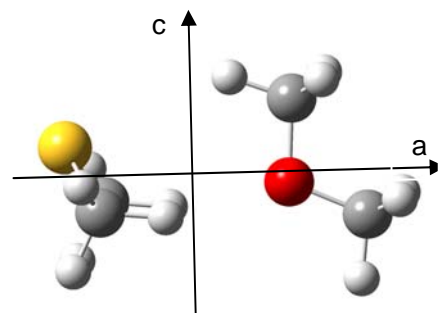


Fig.1 Molecular structure of the DMS-DME

【実験】錯体の生成は前回の報告と同じである。測定領域を 3.8~25GHz に拡張した。

【結果】**1. 同位体種** 図 1 の構造から、¹³C 同位体は DMS で 1 種類、DME で 2 種類期待され、実際 ³⁴S 種のおおよそ半分の強度をもつ一組の DMS¹³C スペクトルが、またさらに半分の強度の 2 種の DME¹³C スペクトルが観測された。DMS の 2 個のメチル基の水素原子と DME の酸素原子との間に、また DME メチル基の 1 個の水素原子と DMS の硫黄原子との間に弱い水素結合があることを示唆する。

2. 回転帰属 以下 3. で述べるスペクトル分裂 (および CH₃ 内部回転の詳細に関する部分) を除き、帰属は以下のようにして行った。回転量子数 J の低い遷移から出発し、*A* 状態では、*a* 型 *R* 枝遷移と *c* 型 *R* 枝遷移あるいは *c* 型 *Q* 枝遷移を組み合わせるとループをとり帰属を進めた。その結果、 $J = 2 \leftarrow 1 \sim 12 \leftarrow 11$, $K_a = 0 \sim 6$ の *a* 型 *R* 枝遷移 104 本、 $J = 1 \leftarrow 0 \sim 9 \leftarrow 8$, $K_a = 0 \sim 3$ の *c* 型 *R* 枝遷移 25 本と *Q* 枝遷移 25 本を帰属した。同様に *E* 状態では、*a* 型 *R* 枝遷移 107 本、*c* 型遷移 47 本、さらに回転準位 $K_a = 3$ の中の *Q* 枝禁制遷移 7 本を測定・帰属した。*A* 状態は、測定遷移周波数を非対称コマ分子の *S*-reduced ハミルトニアンにより、3 個の回転定数と 5 個の遠心力歪定数をパラメータとして、最小 2 乗法解析した。*A*, *E* 両状態全体の同時解析は、プログラム XIAM により行った。ただしメチル基の方向余弦は分子構造から計算

された値に固定し、回転定数と遠心力歪定数および内部回転障壁 V_3 を決定した。解析の結果を表 1 に示す。これらの解析では DME free CH_3 基内部回転のみを考慮した。

3. スペクトル分裂と CH_3 内部回転 スペクトルが分裂して観測されている遷移は $K_a = 2$ あるいは 3 の準位を含むものにほぼ限定されている。例えば a 型 R 枝遷移では

$$K_a = 2; J = 3-2, \dots, 7-6$$

$$K_a = 3; J = 7-6, \dots, 12-11$$

に顕著に見られる。この事実は、分裂が CH_3 基内部回転の一次項 (J_a に比例) と分子の非対称項 ($B-C$ に由来) の競合に起因していることを示している。分裂の一例として遷移 $10_{38} \leftarrow 9_{38}$ と $10_{37} \leftarrow 9_{36}$ の観測スペクトルを図 2 に示す。 c 型 R 枝遷移や Q 枝遷移でも同様の分裂が観測された。分裂の本数は最大 8 に

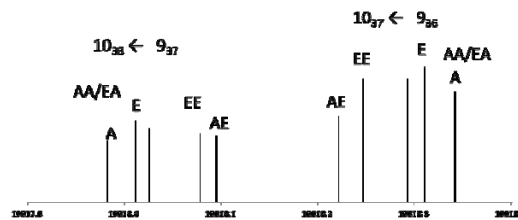


Fig.2 Observed spectrum of the DMS-DME

達し、当初予想した DMS と水素結合をしていない DME free CH_3 内部回転だけでは説明できない。実際、メチル基 V_3 は、量子化学計算では表 2 のようであり、DMS メチル基内部回転 V_3 が一番小さく、この内部回転を同時に考慮することが不可欠である。幸い内部回転一次項は内部回転角運動量に比例しており、DMS CH_3 の寄与と DME CH_3 の寄与を、個別に求めその和によって推定することができる。プログラム XIAM を用いて、DME の free CH_3 による内部回転分裂と DMS の 2 個の CH_3 による分裂を個別に解析し、それらを加えてほぼ実測スペクトルを再現することができた。DMS の 2 個のメチル基の内部回転エネルギー準位には 4 個の状態 (AA, EE, AE, EA) が存在する。 AA 状態は DME free CH_3 基内部回転 A 状態と微小な 2 次項の寄与において異なっているのみで、それらのスペクトルは重なって現れると予想されるが、観測スペクトルでほぼその通り再現されている。

得られた DME free CH_3 基の V_3 の値は $918.35(47) \text{ cm}^{-1}$ となり、DME 単体の値 $951.72(70) \text{ cm}^{-1}$ より低いが、DME の 2 量体の値 $785.4(52) \text{ cm}^{-1}$ より大きい。²⁾一方、DMS の V_3 の値は $803.0(12) \text{ cm}^{-1}$ で、DMS 単体の値 $752.57(84) \text{ cm}^{-1}$ 、Ar-DMS の $736.17(32) \text{ cm}^{-1}$ 、CO-DMS の $745.5(30) \text{ cm}^{-1}$ より大きい。DME O 原子との弱い水素結合によって束縛されているためと考えられる。

なお NBO 解析の結果、類似錯体を含めて電荷移動による安定化エネルギー $\text{CT} (= \Delta E_{\sigma\sigma^*})$ と結合エネルギー E_B の間には良い相関があることが分かった。

Table 1 Molecular constants of the normal species of the DMS-DME

	A state	A and E states	MO calculation*
A / MHz	4173.47078 (36)	4173.46951 (2)	4119.8
B / MHz	1007.505683 (67)	1007.506138 (41)	1027.83
C / MHz	984.464877 (65)	984.464471 (40)	1009.88
D_J / kHz	1.05193 (22)	1.05193 (22)	0.8381
D_{JK} / kHz	0.8991 (16)	0.8991 (16)	0.738
D_K / kHz	6.800 (34)	6.800 (34)	5.271
d_1 / kHz	0.01520 (26)	0.01520 (26)	0.0153
d_2 / kHz	0.02646 (17)	0.02646 (17)	0.0424
σ / kHz	3.0	3.1	
$N_a / -$	104	211	
$N_b / -$	---	7	
$N_c / -$	50	96	

* MP2/6-311++G(dp)

Table 2 Potential barrier V_3 to internal rotation of the methyl groups in the DMS-DME

	V_3 / cm^{-1}
(S- CH_3)	744.4
(O- CH_3) outer	910.0
(O- CH_3) inner	950.3

【参考文献】¹⁾ 豊谷仁男他、1P122 分子構造総合討論会(2005)、タワーホール船堀(東京)

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