準安定分子の構造—— $\text{BH}(\text{OH})_2$ と $\text{BHF}(\text{OH})$ のマイクロ波スペクトル——

(1986 年 5 月 20 日 受理)

川嶋良章**・竹尾陽敏・松村知*

ジボランと水の反応中間体として存在する $\text{BH}(\text{OH})_2$, および BH_2F と水の反応中間体として存在する $\text{BHF}(\text{OH})$ のマイクロ波スペクトルを各種同位元素置換体について観測し, *cis*, *trans*- $\text{BH}(\text{OH})_2$ および *cis*- $\text{BHF}(\text{OH})$ の分子構造を決定した。得られた回転定数を用い, それぞれについて r_s 構造と r_0 構造を求め, パラメーターを比較検討した。また Stark 効果の測定により双極子モーメントの大きさと方向を決めた。これらの定数をすでに非経験的分子軌道法により予測されていた計算値と比較したところ, かなりよい一致が見られた。

1 緒 言

スペクトルによる構造決定は, 通常, スペクトルの解析によって得られる回転定数を使って行なうが, マイクロ波スペクトルは, おもに分子の回転状態の遷移によって生ずる吸収を見るため, 回転定数を求めるためのもっとも直接的な手法であり, 古くから分子構造の決定に使われてきた。レーザーが出現する以前には光ではよい単色光が得にくかったため, コヒーレントな単色性をもつマイクロ波は最高の精度を有する光源であった。また, マイクロ波スペクトルでは分解能が高いために, 同位体種を完全に分離して観測できるところから, 各種同位体の測定による分子構造の決定が容易に行なえる。しかし, 同位体種を使った分子構造は, 振動基底状態の回転定数が同位体により異なったゼロ点振動の影響を受けているため, これから求めた分子構造が複雑な同位体効果をもち, マイクロ波分光のもつ精度が生かされないという欠点がある。Costain の提唱した Kraitichman 式を使った分子構造の決定法¹⁾は, 振動の影響がある程度軽減され, 信頼性の高い値を与えることから r_s 構造として広く使われるようになった。しかし, r_s 座標は主軸の近くに存在する原子についての精度が悪く, しばしば虚数を与えることもあるという大きな欠点をもつ。これを解決するために Pierce は二重置換法²⁾を提案しているが, 多数の同位体の観測を必要とすること, ΔI の差を使うために有効ケタ数が減少することのため, ごくかぎられた場合にだけ適用されている。また, フッ素のような安定同位体をもたない原子については r_s 座標が決められないが, それが1個だけであれば重心条件を援用することにより座標決定が可能である。 r_0 構造は r_s 構造とくらべてかなり信頼性が低いように思われがちであるが, これは不十分な数の同位体種の測定から, 強引にパラメー

ターの決定を行なっていることが多いためであると考えられる。 r_0 構造でも, 十分な同位体種の観測と最小二乗計算におけるパラメーター間の相関を検討して決定を行なった場合は, r_s 構造と矛盾のない値が求まり, r_s では決め難い主軸に近接した原子の位置を決めることができる。本研究では, 準安定化合物として存在するボラン誘導体, $\text{BH}(\text{OH})_2$ と $\text{BHF}(\text{OH})$ について上記の手法により構造決定を行ない, r_s 構造と r_0 構造の比較をしたので, これについて報告する。

ジボランは二中心結合をもつ分子として知られており, その誘導体においても同様な結合が可能であると考えられるため, 置換基の交換が容易に起こり, ボラン誘導体には不安定な化合物が多く存在する。著者らは, これまでにジボランと各種化合物の反応中間体として, $\text{BH}_2(\text{OH})$ ³⁾, $\text{BH}(\text{OH})_2$ ⁴⁾, BH_2NH_2 ⁵⁾, BH_2F , BH_2Cl , $\text{BFH}(\text{OH})$ ⁴⁾, $\text{BH}_2(\text{OCH}_3)$ ⁶⁾, などをマイクロ波スペクトルにより同定して, それらの存在を検証すると同時に, 構造決定や各種パラメーターの決定を行なってきた。短寿命反応中間体のスペクトルは, 低い濃度のものを妨害スペクトルの中で観測しなければならないため, 困難な作業をとまることが多いが, マイクロ波スペクトルでは低圧で観測するため分子の寿命が長くなること, 高分解能であるため妨害線と重なる機会が少ないこと, 少数のパラメーターで数多くのスペクトル線を説明できること, などのため, 検出と同定が比較的容易である。上記の反応中間体は, 秒から分程度の寿命をもっていたので, ほとんどが通常の試料流通法により, 定常的に反応生成物を試料セルにとおしながら測定すること

3) Y. Kawashima, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5430(1981).

4) Y. Kawashima, H. Takeo, C. Matsumura, *Chem. Phys. Lett.*, **57**, 145(1978).

5) M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, *ibid.*, **64**, 573(1979).

6) Y. Kawashima, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.*, **116**, 23(1986).

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田町町東

** 幾徳工業大学, 243-02 厚木市下荻野

1) C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **29**, 864(1958).

2) L. Pierce, *J. Mol. Spectrosc.*, **3**, 575(1959).

で、観測が可能であった。これらの化合物の寿命はさきに述べた二中心結合の形成しやすさにより影響されている面があると考えられるが、実際、 BH_2X 型の分子の方が BHX_2 型の分子にくらべて一般に短寿命である。しかし BH_2NH_2 の寿命はこれらの中ではもっとも長い方であり、しかも $\text{BH}(\text{NH}_2)_2$ を形成するよりはポリマーをつくる傾向にあった。このことは、 BH_2NH_2 が平面分子として観測されたことと合わせて、BN 結合が強い二重結合性をもっているためと考えられ、興味深い結果である。

さらに、これらのホウ素化合物は、そのほとんどについて著者らがスペクトルによる存在の確認を行なう前に、*ab initio* MO 法による分子定数の計算が行なわれていたものである。そのおもな理由は、ホウ素原子のもつ電子数が少ないために計算が容易であること、と同時に、存在の可能性が高い未知ホウ素化合物がかなり考えられ、それらの分子の定数を予測することは、非経験計算の有効性を実証するうえで効果的であるためと思われる。したがって、著者らがそれらの分子を検出して実測による分子定数を与えることは、計算による研究の分野にも貢献することとなり、両者の協力関係による研究の進展をうながすことにもなるであろう。準安定化合物として存在する可能性のある化合物は、比較的簡単な化合物がかなりあり、測定や計算に適しているばかりでなく、基本的な化合物としての意味もあり、その解析を行なう意義は大きい。また、反応中間体の検出は反応機構の解明という点からも重要である。

しかし、短寿命分子のスペクトルを測定することはかなり困難なことであり、それが可能になったのは装置の進歩に負うところが大きい。著者らの場合、とくに分光計の自動化により、測定時間の短縮、周波数測定の高精度化、再現性の向上、ならびに操作性の向上を計ったこと、が短寿命分子の観測成功に大きく寄与している。

2 実 験

2.1 マイクロ波分光計

マイクロ波スペクトル測定の迅速化、高精度化、高再現性などを実現するために、コンピューター制御による周波数掃引の自動化を行なった。18 GHz 以下の周波数帯は、マイクロ波シンセサイザー (HP 8672 A) の出力を、同軸導波管変換器をとおして使用し、デスクトップコンピューター (HP 9835 A または PC 9801 m) により、HB-IB インターフェイスシステムを介して掃引した。18~26.5 GHz 帯は、シンセサイザーの出力を通倍器 (HP 938 A) により倍周して使用した。26.5~40 GHz 帯および 33~50 GHz 帯は、逆行波管 (BWO) を使ったマイクロ波掃引発振器 (HP 8690-H 26 およびブラグイン HP 8697 A-J 54, HP 8697 A-H 73) をシンセサイザーの出力にフェーズロックして使用した。フェーズロックループは、ミクサー (エコー電子 EFHM-1030) から発生したシンセサイザーの高周波とマイクロ波のビートを、シンクロナイザー (HP 8709 A) に入力し、得られた誤差信号を BWO のヘリカル電極に与えることで構成した。HP 8709 A のシンクロナイザーは、中間周波数として 20 MHz を使用し、帯域幅は約 1 MHz であるが、フェーズロックがはずれるとサーチ信号が発生して自動的にフェーズロックが復帰する機構を備えているため、最大 ± 150 MHz の引き込み範囲をもつ。また、40 MHz 離れたところにある 2 種類のビート信号のうち、一方は位相の関

係でサーチ信号が停止しない回路になっているため、必ず上または下のビート信号でしかフェーズロックはかからず、間違った周波数にロックすることがない。この 2 点の特性は自動化を非常にやりやすくしている。ここで使用しているシンクロナイザーは、市販品そのままの回路ではサーチ信号の出力が ± 5 V であるものを、一部回路を変更して、 ± 12 V の出力が得られるようにして引き込みの範囲を広くした。マイクロ波掃引発振器は 3 ケタの BCD コードによるデジタル制御が可能であり、したがって、全周波数帯を 1/1000 の分解能でコンピューターにより周波数設定することが可能である。一方、シンクロナイザーの出力は ± 12 V であり、マイクロ波発振器の変調感度が 6 MHz/V でもっとも安定にフェーズロックがかかる仕様になっている。シンクロナイザーの出力電圧だけでなるべく広い周波数の変位が得られるようにした方が使いやすいため、ヘリックス電圧回路を 12 MHz/V に調整して使用した。したがってフェーズロックグループのみによるマイクロ波周波数の設定範囲は ± 150 MHz であり、シンセサイザーの周波数を変化させるだけで約 300 MHz の掃引が可能である。コンピューターによる掃引では、まず、掃引発振器の周波数を概略値に合わせてからシンセサイザーの周波数を変えて掃引させるが、掃引発振器の周波数設定にはかなりの不確定性があるため、100 MHz 掃引させるごとに掃引発振器の再設定を行なうようにした。このシステムでは立体回路にほとんどすべて無調整型のものを使用したが、ミキサーのみはエコー電子社の通倍器を使用したため、広範囲の掃引にはブランジャーの調整が必要である。

50 GHz 以上のミリ波領域は、OKI クライストロンにフェーズロックをかけたものを使用した。フェーズロックループは BWO の場合と同様な構成であるが、誤差信号をリペラー電極に加えるための高耐圧 DC-DC 変換回路として、発光ダイオードとフォトトランジスターによるアイソレーターを組み込んで使用した。フォトトランジスターによる回路は高域特性が悪く、フェーズロックがはずれやすかったため、コンデンサー結合を併用した回路構成にして好成绩を得た。クライストロンのリペラー電極による変調感度は、モードの両端で高くなり一定ではないため、フェーズロックが安定にかかるのはモードの中央部だけとなる。そのため、フェーズロックの引き込み範囲は 50 MHz 程度とやや狭かった。クライストロンの場合は、周波数変化をキャピティの機械的同調で行なわなくてはならないこと、リペラー電圧の調整やミキサー回路の調整などの複雑な操作が必要なことなどのため、自動化は行っていない。

検波器には 26.5~47 GHz 帯で無調整型のシリコンダイオード検波器 (HP-R 422 A, HP-K 422 A) を使用したこと、マグネットによるフラップ減衰器の遠隔制御機構を組み込んだことにより、この周波数帯ではほぼ完全な自動測定システムを構成することができた。

シンセサイザーの周波数分解能が X-バンド (8.2~12.4 GHz) で 3 kHz であるため高い周波数帯では分解能が周波数に比例して悪くなるが、ドップラー幅の 1/10 程度でありまったく問題ない。高速掃引では多くの場合 0.1 MHz ステップを使用したがる、シンセサイザーの周波数切替え速度が約 10 ステップ/秒であるので GHz/hr 程度の掃引速度が得られた。分光計のそのほかの部分は、100 kHz の方形波 Stark 変調を使用した通常システムで

Fig. 1 The possible conformations of $\text{BH}(\text{OH})_2$ and the determined orientation of the dipole moment

The arrow with dotted line indicates the direction of plus to minus charge

ある。

2.2 スペクトルの観測

ジボランと水は激しく反応してホウ酸を生ずるが、この反応はつぎのような多段ステップで進行すると考えられる。

したがって、中間体として $\text{BH}_2(\text{OH})$ と $\text{BH}(\text{OH})_2$ の存在することが予想されるので、流通法により低圧でジボランと水を混ぜ、試料セルに流しながらマイクロ波スペクトルの観測を試みた。しかし、この方法でホウ酸と H_2 の生成は認められたが、低圧での反応は意外に遅く、スペクトルを観測するにいたらなかった。トリフルオロボラン(BF_3)と水の反応は常温、低圧で容易に進行して $\text{BF}_2(\text{OH})^7$ および $\text{BF}(\text{OH})_2^8$ の生成することがわかっていたので、ジボランに代えて BF_2H と水の反応を使うこととした。

この場合の加水分解過程は

となり、中間体として $\text{BHF}(\text{OH})$ と $\text{BH}(\text{OH})_2$ の存在することが期待される。実際、この反応により上記2種の中間体のマイクロ波スペクトルが同定でき、 BHF_2 と水の混合物を加熱することによりこれらの中間体が効率よく生成することも判明した。そこで、前記のジボランと水の反応についても、混合物を石英管により数 100°C に加熱することにより、 $\text{BH}(\text{OH})_2$ が観測できることを見だし、さらに注意深く測定することにより、 BH_2OH のスペクトルを同定することができた。 $\text{BH}_2(\text{OH})$ は非常に軽い分子で観測可能な遷移が少なく、かつ遷移が b^- 型であったため帰属が困難であったが、いくつかの同位元素置換体を並行して観測す

ることにより、スペクトル線の帰属が行なえた。同時に、それらの回転定数から分子構造も精密に決められた。 $\text{BHF}(\text{OH})$ と $\text{BH}(\text{OH})_2$ についてはノーマル種のみでスペクトル線の帰属が可能であり、重水素化物のスペクトルの観測結果と合わせて、ここで観測された分子が、可能性のある各種異性体のうち、*cis*- BHFOH および *cis, trans*- $\text{BH}(\text{OH})_2$ であると結論した⁴⁾。しかし、これらは同位元素置換体の観測が不十分であったため、本研究において各種同位体を観測することにより、精密な分子構造を決定することを目的として実験を行なった。

$\text{BH}(\text{OH})_2$ についてノーマル種以外に観測した同位体は、 $^{11}\text{BD}(\text{OH})_2$, $^{10}\text{BD}(\text{OH})_2$, $^{11}\text{BH}(\text{OD})_2$, $^{10}\text{BH}(\text{OD})_2$, $^{11}\text{BH}(\text{OD})(\text{OH})$, $^{10}\text{BH}(\text{OD})(\text{OH})$, $^{11}\text{BH}(\text{OH})(\text{OD})$, $^{10}\text{BH}(\text{OH})(\text{OD})$, $^{11}\text{BH}(^{18}\text{OH})_2$, $^{10}\text{BH}(^{18}\text{OH})_2$, $^{11}\text{BH}(^{18}\text{OH})(\text{OH})$, $^{10}\text{BH}(^{18}\text{OH})(\text{OH})$, $^{11}\text{BH}(\text{OH})(^{18}\text{OH})$, $^{10}\text{BH}(\text{OH})(^{18}\text{OH})$, $^{11}\text{BD}(\text{OD})_2$, $^{10}\text{BD}(\text{OD})_2$ の16種である。これらは B_2H_6 , B_2D_6 と D_2O , H_2O , H_2^{18}O との適当な組み合わせにより生成し、 ^{10}B 種については、天然に20%存在するものを観測した。 $\text{BHF}(\text{OH})$ については、 BHF_2 , BDF_2 と H_2O , D_2O , H_2^{18}O との組み合わせにより、ノーマル種のほか、 $^{11}\text{BDF}(\text{OH})$, $^{10}\text{BDF}(\text{OH})$, $^{11}\text{BHF}(\text{OD})$, $^{10}\text{BHF}(\text{OD})$, $^{11}\text{BHF}(^{18}\text{OH})$, $^{10}\text{BHF}(^{18}\text{OH})$, $^{11}\text{BDF}(\text{OD})$, $^{10}\text{BDF}(\text{OD})$ の8種類の同位体を観測した。上記の反応式では BHF_2 の加水分解になっているが、実際には BHF_2 を合成・単離することはせず、ジボラン、 BF_3 、水を混合したものを加熱して、 BHF_2 の生成と加水分解を同時に行なわせた。したがって、 $\text{BHF}(\text{OH})$ と $\text{BH}(\text{OH})_2$ 以外に、 BHF_2^9 と $\text{BF}_2(\text{OH})$ が同時に観測された。とくに $\text{BF}_2(\text{OH})$ はスペクトル線が強く密に現われるため強い妨害となったが、セルを約 -20°C に冷却することにより $\text{BF}_2(\text{OH})$ の線は消えた。これ以下の温度では $\text{BHF}(\text{OH})$ の線も弱くなった。 $\text{BH}(\text{OH})_2$ は上記の反応系とジボランと水だけの系の両方で観測されたが、測定には妨害線の少ないジボランと水の系を用い、室温で観測した。反応に使用した石英管は、内径6mm、肉厚1mm、長さ30cmで、加熱部分は約20cmである。石英管の最適温度は $\text{BH}(\text{OH})_2$, $\text{BHF}(\text{OH})$ とともに約 900°C であった。ジボランと水の系では $\text{BH}_2(\text{OH})$ と $\text{BH}(\text{OH})_2$ が同時に観測されたが、反応式からも予想されるように、水の混合比を多くしたときに $\text{BH}(\text{OH})_2$ の最適生成条件が得られた。これに対し、

7) H. Takeo, R. F. Curl, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4314 (1972).

8) Y. Kawashima, H. Takeo, C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.*, **78**, 493(1979).

9) T. Kasuya, W. J. Lafferty, D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1(1968).

Table 1 Observed transition frequencies and their deviations from the calculated values of *cis,trans*-¹¹BH(OH)₂ and ¹⁰BH(OH)₂ in MHz

Transition $J'_{K'-}, K'_+ \leftarrow J''_{K''-}, K''_+$	<i>cis,trans</i> - ¹¹ BH(OH) ₂		<i>cis,trans</i> - ¹⁰ BH(OH) ₂	
	Observed ^{a)}	$\Delta\nu^b)$	Observed ^{a)}	$\Delta\nu^b)$
1 _{0,1} $\leftarrow$ 0 _{0,0}	19 085.86	0.19	19 121.88	0.25
2 _{0,2} $\leftarrow$ 1 _{0,1}	38 140.11	0.08	38 214.68	0.10
2 _{1,1} $\leftarrow$ 1 _{1,0}	39 648.04	0.07	39 681.72	0.12
2 _{1,2} $\leftarrow$ 1 _{1,1}	36 695.30	0.18	36 805.60	0.32
3 _{0,3} $\leftarrow$ 2 _{0,2}	57 131.73	-0.15	57 249.98	-0.23
3 _{1,3} $\leftarrow$ 2 _{1,2}	55 023.07	-0.17	55 190.02	0.05
3 _{1,2} $\leftarrow$ 2 _{1,1}	59 451.89	0.00	59 504.10	0.09
3 _{2,2} $\leftarrow$ 2 _{2,1}	57 258.49	0.08	57 366.16	-0.07
3 _{2,1} $\leftarrow$ 2 _{2,0}	57 383.08	-0.05	57 480.27	-0.18
5 _{1,4} $\leftarrow$ 5 _{1,5}	22 132.41 ^{c)}	-0.06	—	—
6 _{1,5} $\leftarrow$ 6 _{1,6}	30 965.20 ^{c)}	-0.01	30 166.72 ^{c)}	—
11 _{2,9} $\leftarrow$ 11 _{2,10}	20 481.10	0.02	18 920.72 ^{c)}	-0.03
12 _{2,10} $\leftarrow$ 12 _{2,11}	27 861.83 ^{c)}	-0.07	25 805.49 ^{c)}	-0.01
13 _{2,11} $\leftarrow$ 13 _{2,12}	36 744.14 ^{c)}	0.15	34 127.11 ^{c)}	0.06
18 _{3,15} $\leftarrow$ 18 _{3,16}	19 634.45	-0.02	—	—
19 _{3,16} $\leftarrow$ 19 _{3,17}	26 164.75	0.02	22 950.61	-0.07
20 _{3,17} $\leftarrow$ 20 _{3,18}	34 134.68	-0.05	30 064.03	0.03
26 _{4,22} $\leftarrow$ 26 _{4,23}	21 631.16	0.07	—	—
27 _{4,23} $\leftarrow$ 27 _{4,24}	28 171.87	0.08	—	—

a) Estimated error limits are ± 0.1 MHz.b) $\Delta\nu = \nu_{\text{obsd}} - \nu_{\text{calcd}}$.

c) These are hypothetical unsplit frequencies derived from an analysis of the hyperfine structure.

BHF(OH) の最適生成条件は、BH(OH)₂ とくらべて水の少ないときに得られたが、BHF₂ のスペクトルも強く現われたため、水を多く混合した方が妨害が少なく、観測が容易であった。BF₃ とジボランの混合比の変化による BHF(OH) のスペクトルの強度変化はそれほど大きくなく、最終的に採用した測定条件では、BF₃ とジボランを 2:1 の割合で混合し、その分圧と水の分圧がほぼ等しくなるようにした。セルは通常の銅製、X-バンド、3 m のものを使用し、全圧を 20~30 mTorr にして測定を行なった。

3 結 果

3.1 スペクトルの解析

3.1.1 *cis,trans*-BH(OH)₂: BH(OH)₂ は平面構造をとることが類似分子あるいは非経験分子軌道計算から予想された。また、B-O 軸まわりの回転異性体が存在し得るので、図 1 に示したような *cis, cis-, trans, trans-, cis, trans-* の 3 種類の構造を考慮する必要があった。観測の結果は、既報⁴⁾ のとおり *cis-trans* が同定され、分子軌道計算もこの異性体をもっとも安定であるという結果を与えた。しかし、既報ではこの分子の低い *J* の a-型遷移についてのみ観測しているので、得られた回転定数の精度はよくなかった。そこで、本研究ではよりよい定数を得るために、高い *J* の a-型遷移を合わせて観測し、遠心力ひずみ定数を決めるとともに回転定数の精度を上げた。b-型遷移については、あとで述べるように双極子モーメントの b-軸方向成分が 0.14 D と小さいため、観測できなかった。高い *J* の遷移では、ホウ素原子の核四極子モーメントによる超微細構造が観測されたので、その分裂の測定から核四極子結合定数を決定した。分裂を起こしている遷移については、その解析で得られた中心周波数を用い、多くの遷移周波数より、4 個の遠心力ひずみ定数を含めた 7 個のパラメータ

Table 2 Derived molecular constants for *cis,trans*-¹¹BH(OH)₂ and ¹⁰BH(OH)₂

Parameter ^{a)}	<i>cis,trans</i> - ¹¹ BH(OH) ₂	<i>cis,trans</i> - ¹⁰ BH(OH) ₂
<i>A</i>	61 912.3 (45) ^{c)}	63 824.1 (27)
<i>B</i>	10 281.14 (5)	10 279.99 (4)
<i>C</i>	8 804.55 (7)	8 841.66 (4)
τ_{aaaa}	-11.72(360)	-12.74(153)
τ_{bbbb}	-0.032(10)	-0.033(4)
τ_{aabb}	0.64 (19)	(0.64) ^{d)}
τ_{abab}	-0.31 (12)	(-0.31) ^{d)}
χ_{aa}	-2.4 (6)	-4.8 (10)
χ_{bb}	-1.2 (3)	-3.2 (5)
χ_{cc}	3.6 (3)	8.0 (5)
<i>I_a</i>	8.162 8 (6)	7.918 3 (3)
<i>I_b</i>	49.155 9 (2)	49.161 4 (2)
<i>I_c</i>	57.399 8 (5)	57.158 8 (3)
$\Delta^b)$	0.081 0 (6)	0.079 1 (3)

a) Rotational constants, centrifugal distortion constants, and hyperfine coupling constants are in MHz. The moments of inertia and inertia defect are in u Å², and are derived from the rotational constants with the conversion factor 505 379 MHz·u Å².

b) $\Delta = I_c - I_a - I_b$.

c) Error limits represent three standard deviation.

d) Fixed.

—を最小二乗法により決定した。観測した遷移の周波数、ただし分裂している場合はその中心周波数、を表 1 に示す。得られた分子定数（回転定数、遠心力ひずみ定数、核四極子結合定数、慣性欠損）を表 2 に示す。16 種の同位体についても、ノーマル種と同様にスペクトルの解析を行なった。ただし、超微細構造のはつき

Table 3 Derived molecular constants of other sixteen isotopic species of *cis,trans*- $\text{BH}(\text{OH})_2$

Parameter ^{a)}	$^{11}\text{BD}(\text{OH})_2$	$^{11}\text{BH}(\text{OD})_2$	$^{11}\text{BH}(\text{OD})(\text{OH})$	$^{11}\text{BH}(\text{OH})(\text{OD})$
<i>A</i>	46 116.8 (15) ^{d)}	53 846 (8)	54 202 (54)	61 354 (113)
<i>B</i>	10 281.65 (4)	9 328.03 (9)	10 036.30 (6)	9 561.34 (6)
<i>C</i>	8 393.93 (4)	7 940.80 (14)	8 455.96 (5)	8 261.82 (5)
τ_{aaaa}	-3.36 (69)	-5.35 (57)	-3.83 (183)	-5.03 (243)
τ_{bbbb}	-0.046 (7)	-0.034 (21)	-0.048 (15)	-0.035 (15)
τ_{aabb}	0.295 (8)	0.33 (33)	(0.33) ^{d)}	(0.33) ^{d)}
τ_{abab}	-0.17 (4)	-0.14 (21)	(-0.14) ^{a)}	(-0.14) ^{d)}
χ_{aa}	-2.4 (12)	—	—	—
χ_{bb}	-1.2 (6)	—	—	—
χ_{cc}	3.6 (6)	—	—	—
$\Delta^b)$	0.095 5 (4)	0.079 2 (14)	0.087 0 (93)	0.076 9 (151)
Parameter ^{a)}	$^{10}\text{BD}(\text{OH})_2$	$^{10}\text{BH}(\text{OD})_2$	$^{10}\text{BH}(\text{OD})(\text{OH})$	$^{10}\text{BH}(\text{OH})(\text{OD})$
<i>A</i>	47 013.5 (15)	55 415 (19)	55 924 (150)	62 903 (138)
<i>B</i>	10 280.50 (4)	9 327.04 (15)	10 035.48 (13)	9 560.51 (6)
<i>C</i>	8 422.62 (4)	7 973.19 (15)	8 493.73 (13)	8 293.92 (5)
τ_{aaaa}	-3.40 (51)	(-5.35) ^{d)}	(-3.83) ^{d)}	(-5.03) ^{d)}
τ_{bbbb}	-0.046 (3)	(-0.034) ^{d)}	(-0.048) ^{d)}	(-0.035) ^{d)}
τ_{aabb}	(0.295) ^{d)}	(0.33) ^{d)}	(0.33) ^{d)}	(0.33) ^{d)}
τ_{abab}	(-0.17) ^{d)}	(-0.14) ^{d)}	(-0.14) ^{d)}	(-0.14) ^{d)}
$\Delta^b)$	0.093 9 (3)	0.080 7 (31)	0.104 1 (242)	0.038 3 (176)
Parameter ^{a)}	$^{11}\text{BH}(^{18}\text{OH})_2$	$^{11}\text{BH}(^{18}\text{OH})(\text{OH})$	$^{11}\text{BH}(\text{OH})(^{18}\text{OH})$	$^{11}\text{BD}(\text{OD})_2$
<i>A</i>	60 781 (6)	61 684 (14)	61 092 (180)	41 295 (6)
<i>B</i>	9 242.58 (7)	9 733.57 (8)	9 776.90 (10)	9 327.32 (12)
<i>C</i>	8 012.12 (10)	8 394.51 (7)	8 416.34 (9)	7 598.35 (12)
τ_{aaaa}	-10.96 (664)	-9.65 (341)	-11.64 (455)	-2.30 (343)
τ_{bbbb}	-0.028 (16)	-0.061 (21)	-0.061 (28)	-0.037 (3)
τ_{aabb}	0.52	(0.52) ^{d)}	(0.52) ^{d)}	0.23 (43)
τ_{abab}	-0.23 (18)	(-0.23) ^{d)}	(-0.23) ^{d)}	-0.14 (28)
χ_{aa}	-2.4 (12)	—	—	—
χ_{bb}	-1.2 (6)	—	—	—
χ_{cc}	3.6 (6)	—	—	—
$\Delta^b)$	0.082 7 (8)	0.089 3 (19)	0.083 8 (243)	0.090 6 (18)
Parameter ^{a)}	$^{10}\text{BH}(^{18}\text{OH})_2$	$^{10}\text{BH}(^{18}\text{OH})(\text{OH})$	$^{10}\text{BH}(\text{OH})(^{18}\text{OH})$	$^{10}\text{BD}(\text{OD})_2$
<i>A</i>	62 740 (342)	63 394 (465)	62 973 (243)	42 072 (15)
<i>B</i>	9 241.46 (15)	9 732.87 (15)	9 776.28 (12)	9 326.31 (8)
<i>C</i>	8 044.75 (15)	8 429.33 (15)	8 451.93 (12)	7 623.86 (8)
τ_{aaaa}	(-10.96) ^{d)}	(-10.96) ^{d)}	(-10.96) ^{d)}	(-2.30) ^{d)}
τ_{bbbb}	(-0.028) ^{d)}	(-0.028) ^{d)}	(-0.028) ^{d)}	(-0.037) ^{d)}
τ_{aabb}	(0.52) ^{d)}	(0.52) ^{d)}	(0.52) ^{d)}	(0.23) ^{d)}
τ_{abab}	(-0.23) ^{d)}	(-0.23) ^{d)}	(-0.23) ^{d)}	(-0.14) ^{d)}
$\Delta^b)$	0.079 8 (437)	0.057 9 (580)	0.074 7 (308)	0.088 4 (43)

a), b), c), d) See a), b), c), and d) in Table 2.

り観測できたものについては、その測定から核四極子結合定数を決めて解析を行なったが、不完全な分裂については、ノーマル種で得られた ^{11}B および ^{10}B の定数を使って中心周波数を求めた。遠心力ひずみ定数については、観測できた遷移の数が少ないためすべての定数が決められない場合、それに近い同位体種の値を仮定して解析を行なった。得られた分子定数を表3に示す。

3.1.2 *cis*- $\text{BHF}(\text{OH})$: この分子の場合も、 $\text{BH}(\text{OH})_2$ の場合と同様に平面構造をとり、図2で示すような *cis*-, *trans*- の2種類の回転異性が考えられるが、既報で述べたように *cis*-形のスペクトルが同定された。ただし、この分子の場合、非経験計算の結果は *trans*-形が安定型であるが、双極子モーメントの大きさの違いから *cis*-形が強く観測された。 $\text{BH}(\text{OH})_2$ の場合と同様、既報

Fig. 2 The possible conformations of $\text{BHF}(\text{OH})$ and the determined orientation of the dipole moment. The arrow with dotted line indicates the direction of plus to minus charge

Table 4 Observed transition frequencies and their deviations from the calculated values of *cis*-¹¹BHF(OH) and ¹⁰BHF(OH) in MHz

Transition		<i>cis</i> - ¹¹ BHF(OH)		<i>cis</i> - ¹⁰ BHF(OH)	
$J'_{K'-,K'_+} \leftarrow J''_{K''-,K''_+}$		Observed ^{a)}	$\Delta\nu^{b)}$	Observed ^{a)}	$\Delta\nu^{b)}$
a-type					
1 _{0,1} $\leftarrow$ 0 _{0,0}		19 236.78	0.22	19 273.20	0.17
2 _{1,1} $\leftarrow$ 1 _{1,0}		39 779.12	0.01	39 813.60	-0.03
2 _{0,2} $\leftarrow$ 1 _{0,1}		38 452.27	0.04	38 527.19	0.07
2 _{1,2} $\leftarrow$ 1 _{1,1}		37 167.55	0.07	37 278.91	0.09
3 _{0,3} $\leftarrow$ 2 _{0,2}		57 626.13	-0.04	57 743.20	-0.14
3 _{1,3} $\leftarrow$ 2 _{1,2}		55 737.90	-0.08	55 906.09	-0.07
3 _{1,2} $\leftarrow$ 2 _{1,1}		59 655.13	0.11	59 707.86	-0.17
3 _{2,2} $\leftarrow$ 2 _{2,1}		57 711.18	-0.01	57 820.59	0.08
3 _{2,1} $\leftarrow$ 2 _{2,0}		57 793.77	-0.07	57 895.40	0.00
6 _{1,5} $\leftarrow$ 6 _{1,6}		27 400.15 ^{c)}	0.01	—	—
7 _{1,6} $\leftarrow$ 7 _{1,7}		36 510.93 ^{c)}	0.03	—	—
12 _{2,10} $\leftarrow$ 12 _{2,11}		19 305.27 ^{c)}	0.04	—	—
13 _{2,11} $\leftarrow$ 13 _{2,12}		25 758.29 ^{c)}	-0.02	—	—
14 _{2,12} $\leftarrow$ 14 _{2,13}		33 482.95 ^{c)}	-0.09	—	—
20 _{3,17} $\leftarrow$ 20 _{3,18}		18 460.85	0.09	—	—
b-type					
1 _{1,1} $\leftarrow$ 2 _{0,2}		22 743.25	-0.05	25 144.03	0.12
4 _{0,4} $\leftarrow$ 3 _{1,3}		18 715.17	0.03	—	—
5 _{0,5} $\leftarrow$ 4 _{1,4}		—	—	37 785.91 ^{c)}	0.18
6 _{2,5} $\leftarrow$ 7 _{1,6}		33 058.65 ^{c)}	-0.08	—	—
9 _{2,7} $\leftarrow$ 10 _{1,10}		37 066.37 ^{c)}	-0.02	—	—
10 _{1,9} $\leftarrow$ 9 _{2,8}		28 693.43 ^{c)}	-0.02	33 357.30 ^{c)}	0.00
10 _{2,8} $\leftarrow$ 11 _{1,11}		—	—	33 128.39 ^{c)}	-0.02
11 _{2,9} $\leftarrow$ 12 _{2,12}		22 024.74 ^{c)}	0.05	—	—
14 _{2,12} $\leftarrow$ 13 _{3,11}		—	—	29 070.81	0.00
14 _{3,11} $\leftarrow$ 15 _{2,14}		34 717.47	0.06	—	—
15 _{3,12} $\leftarrow$ 16 _{2,15}		19 872.83	0.02	29 750.19	0.00
16 _{2,14} $\leftarrow$ 15 _{3,13}		36 740.67 ^{c)}	0.07	—	—
19 _{2,18} $\leftarrow$ 18 _{3,15}		18 138.67	0.04	—	—
20 _{2,19} $\leftarrow$ 19 _{3,16}		28 127.31	0.01	—	—
19 _{4,16} $\leftarrow$ 20 _{3,17}		27 668.95	-0.03	—	—

a), b), c) See a), b), and c) in Table 1.

の J が小さい a- 型遷移の周波数から求めた回転定数の精度はあまりよくない。そこで、より多くの a- 型遷移を観測するとともに b- 型遷移をも観測して正確な定数を決定した。ホウ素原子による超微細構造に関する取り扱い、BH(OH)₂ の場合と同様にして解析を行なった。¹¹BHF(OH) と ¹⁰BHF(OH) について観測した遷移周波数を表 4 に、これから得られた分子定数を表 5 に示す。8 種類の同位体種について観測し、求めた分子定数を表 6 に示す。遠心力ひずみ定数の取り扱いは BH(OH)₂ の場合とほぼ同様である。

3.2 双極子モーメントの決定

cis, trans-BH(OH)₂ の 1_{0,1} $\leftarrow$ 0_{0,0}, 2_{0,2} $\leftarrow$ 1_{0,1}, 2_{1,2} $\leftarrow$ 1_{1,1}, 2_{1,1} $\leftarrow$ 1_{0,1} 遷移、および *cis*-BHF(OH) の 1_{0,1} $\leftarrow$ 0_{0,0}, 2_{0,2} $\leftarrow$ 1_{0,1}, 2_{1,2} $\leftarrow$ 1_{1,1}, 2_{1,1} $\leftarrow$ 1_{0,1}, 4_{0,4} $\leftarrow$ 3_{1,3} 遷移の Stark 効果を測定して、両分子の双極子モーメントを決定した。セルの電極間隔は OCS 分子の $J=2 \leftarrow 1$ 遷移の Stark 効果¹⁰⁾を用いて校正した。観測により得られた Stark 係数から最小二乗法により双極子モーメントの成分を求めたが、そのさい、分子が平面型であることから μ_c を 0 に固定した。得られた値を表 7 および表 8 に示す。

Table 5 Derived molecular constants for *cis*-¹¹BHF(OH) and ¹⁰BHF(OH)

Parameter ^{a)}	<i>cis</i> - ¹¹ BHF(OH)		<i>cis</i> - ¹⁰ BHF(OH)	
A	71 468.56	(12) ^{c)}	73 943.0	(6)
B	10 271.221	(21)	10 270.28	(9)
C	8 965.371	(15)	9 002.81	(6)
τ_{aaaa}	-7.63	(7)	-7.66	(66)
τ_{bbbb}	-0.048 9	(9)	-0.050 4	(63)
τ_{aabb}	0.353	(10)	0.335	(60)
τ_{abab}	-0.091	(2)	-0.096	(10)
χ_{aa}	-1.84	(60)	-3.1	(12)
χ_{bb}	-1.76	(30)	-4.2	(6)
χ_{cc}	3.60	(30)	7.3	(6)
I_a	7.071 35	(1)	6.834 71	(6)
I_b	49.203 40	(10)	49.207 9	(4)
I_c	56.370 12	(9)	56.135 7	(4)
$\Delta^{b)}$	0.095 37	(10)	0.093 1	(4)

a), b), c) See a), b), and c) in Table 2

双極子モーメントの方向を決定するためには、ほかの同位体種の Stark 効果の測定が必要であるが、そのさい、慣性主軸を大きく変化させる同位体種を用いるのが望ましい。これを考慮して、

10) J. S. Muentner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4544(1968).

Table 6 Derived molecular constants for other eight isotopic species of *cis*-BHF(OH)

Parameter ^{a)}	<i>cis</i> - ¹¹ BDF(OH)	<i>cis</i> - ¹¹ BHF(OD)	<i>cis</i> - ¹¹ BHF(¹⁸ OH)	<i>cis</i> - ¹¹ BDF(OD)
<i>A</i>	51 336.50 (15) ^{c)}	70 649.15 (27)	70 396.06 (18)	51 005.45 (30)
<i>B</i>	10 272.45 (3)	9 537.99 (5)	9 748.36 (2)	9 539.11 (6)
<i>C</i>	8 543.66 (2)	8 390.91 (3)	8 548.68 (2)	8 022.74 (5)
τ_{aaaa}	-2.93 (3)	-6.96 (20)	-7.42 (18)	-2.85 (4)
τ_{bbbb}	-0.050 7 (21)	-0.037 3 (30)	-0.044 3 (15)	-0.037 9 (30)
τ_{aabb}	0.200 (15)	0.297 (31)	0.334 (15)	0.178 (19)
τ_{abab}	-0.102 (4)	-0.075 (4)	-0.082 (4)	-0.083 (6)
χ_{aa}	-1.60 (60)	-1.94 (40)	-1.8 (7)	—
χ_{bb}	-1.90 (30)	-1.71 (20)	-1.7 (4)	—
χ_{cc}	3.50 (30)	3.65 (20)	3.5 (4)	—
$\Delta^b)$	0.110 58 (14)	0.089 99 (28)	0.096 19 (14)	0.105 28 (39)
Parameter ^{a)}	<i>cis</i> - ¹⁰ BDF(OH)	<i>cis</i> - ¹⁰ BHF(OD)	<i>cis</i> - ¹⁰ BHF(¹⁸ OH)	<i>cis</i> - ¹⁰ BDF(OD)
<i>A</i>	52 420.8 (7)	73 004.2 (6)	72 893.1 (6)	52 049.9 (5)
<i>B</i>	10 271.53 (15)	9 536.88 (8)	9 747.28 (7)	9 538.00 (7)
<i>C</i>	8 572.74 (12)	8 422.65 (7)	8 583.92 (6)	8 047.69 (6)
τ_{aaaa}	(-2.93) ^{d)}	(-6.96) ^{d)}	(-7.42) ^{d)}	(-2.85) ^{d)}
τ_{bbbb}	(-0.050 7) ^{d)}	(-0.037 3) ^{d)}	(-0.044 3) ^{d)}	(-0.037 9) ^{d)}
τ_{aabb}	(0.200) ^{d)}	(0.297) ^{d)}	(0.334) ^{d)}	(0.178) ^{d)}
τ_{abab}	(-0.102) ^{d)}	(-0.075) ^{d)}	(-0.082) ^{d)}	(-0.083) ^{d)}
$\Delta^b)$	0.109 1 (8)	0.087 7 (5)	0.093 7 (4)	0.102 6 (5)

a), b), c), d) See a), b), c) and d) Table 2.

Table 7 Stark coefficients and dipole moments of *cis*, *trans*-¹¹BH(OH)₂ and ¹¹BH(OD)₂.^{a)}

Transition	M	Stark coefficient	
		Observed	Calculated
<i>cis, trans</i> - ¹¹ BH(OH) ₂			
1 _{0,1} ← 0 _{0,0}	0	14.46	15.07
2 _{0,2} ← 1 _{0,1}	{ 0	-4.34	-4.33
	{ ±1	3.62	3.50
2 _{1,2} ← 1 _{1,1}	{ 0	3.37	3.54
	{ ±1	90.38	90.25
2 _{1,1} ← 1 _{1,0}	{ 0	3.42	3.37
	{ ±1	-85.65	-85.63
$\mu_a=1.458$ (2) ^{b)}			
$\mu_b=0.140$ (80)			
$\mu_{total}=1.465$ (10)			
<i>cis, trans</i> - ¹¹ BH(OD) ₂			
2 _{0,2} ← 1 _{0,1}	{ 0	-4.92	-4.72
	{ ±1	3.91	3.83
2 _{1,2} ← 1 _{1,1}	{ 0	3.87	4.99
	{ ±1	96.46	95.40
2 _{1,1} ← 1 _{1,0}	{ 0	3.77	3.69
	{ ±1	-89.16	-90.29
$\mu_a=1.452$ (8) ^{b)}			
$\mu_b=(0.0)^c)$			
$\mu_{total}=1.452$ (8)			

Table 8 Stark coefficients and dipole moments of *cis*-¹¹BHF(OH) and *cis*-¹¹BHF(OD).^{a)}

Transition	M	Stark coefficient	
		Observed	Calculated
<i>cis</i> - ¹¹ BHF(OH)			
1 _{0,1} ← 0 _{0,0}	0	24.230	24.977
2 _{0,2} ← 1 _{0,1}	0	-8.352	-8.198
	±1	6.109	5.884
2 _{1,2} ← 1 _{1,1}	0	26.600	25.317
	±1	179.804	181.398
2 _{1,1} ← 1 _{1,0}	0	5.694	5.511
	±1	-157.848	-156.158
4 _{0,4} ← 3 _{1,3}	0	9.281	8.980
	±1	7.125	6.699
	±2	5.773	5.332
$\mu_a=1.840$ (11) ^{b)} $\mu_b=1.493$ (69) $\mu_{total}=2.370$ (52)			
<i>cis</i> - ¹¹ BHF(OD)			
2 _{0,2} ← 1 _{0,1}	0	-8.400	-8.805
	±1	6.776	6.529
2 _{1,1} ← 1 _{1,0}	0	6.301	5.985
	±1	-178.311	-179.239
2 _{1,2} ← 1 _{1,1}	0	11.985	12.813
	±1	194.570	193.655
$\mu_a=1.846$ (40) $\mu_b=1.636$ (161) $\mu_{total}=2.466$ (60)			

a, b) See a) and b) in Table 7.

BH(OD)₂ と BHF(OD) についてそれぞれの Stark 効果を測定し、同位体種の双極子モーメントを求めた。解析法はノーマル種とほぼ同様であるが、BH(OD)₂ の場合は μ_b が非常に小さな値となり、決めることが困難であったので μ_b を 0 に固定して μ_a のみを決定した。得られた値はノーマル種の μ_{total} とよく一致

しており、BH(OD)₂ の μ_b をゼロとした仮定の正しかったことを示している。BHF(OH) で得られた双極子モーメントの値は、さきに報告したものとかなり違っているが、前回の測定では Stark 効果に対する μ_b の寄与が小さい遷移しか測定しなかった

ため、今回は μ_b の寄与の大きい遷移を使ったことと、回転定数 A が正確に求められたことなどにより、正確な値を決めることができた。この分子の場合も、二つの同位体種の μ_{total} はよく一致している。双極子モーメントベクトルの成分がそれぞれ二つの同位体種で決められたので、二つの慣性主軸系の間の関係をこれらの分子の構造から求めて、ベクトルの方向が決定できた。結果を図 1, 2 に矢印で示した。

3.3 分子構造の決定

cis, trans-BH(OH)₂ および *cis*-BHF(OH) 分子の種々の同位体種について、得られた慣性欠損¹¹⁾の値がすべて小さな正の値であることから、これら二つの分子はともに平面分子であると結論できる。フッ素原子には安定同位体が存在しないが、それ以外のすべての原子については同位体種を観測したことにより、その座標をさきに述べた Kraitichman 式を適用して求めることが可能である。剛体平面分子の場合に成り立つ慣性モーメントの関係、 $I_a + I_b = I_c$ は実際にはゼロ点振動のため厳密には成立しない。そのため、座標は、用いる慣性モーメントの組み合わせによりわずかに異なった値が得られる。しかし、BH(OH)₂ の場合、*a*-型遷移のみしか観測できなかったので I_a の不確かさが大きく、 I_b と I_c より座標を求めた。BHF(OH) の場合も I_a は用いなかった。

この二つの分子では両方とも、ホウ素原子およびそれと結合している水素原子の座標は Kraitichman 式から求めると虚数となり、それらの位置を決定できなかった。これは、¹⁰B 同位体種の回転定数 B が対応する ¹¹B 同位体種の値より小さくなっていること、また、同様にホウ素原子と結合している水素原子を重水素で置換した同位体種の回転定数 B が、対応するノーマル種のそれより大きくなっていることが原因である。これは両方の原子がともに分子の慣性主軸のうち、*a*-軸に非常に近く位置していることを示している。この現象は、比較的軽い原子が分子軸の近くに存在する場合にしばしば遭遇する現象で、分子のゼロ点振動の影響を反映しており、 r_s -構造の最大の欠点となっている。この欠点を補う方法として Pierce は二重置換法²⁾を提唱した。この手法は、いま求めようとする基準の慣性主軸系以外に、慣性主軸系が異なる系での座標を用いることにより、振動の効果を相殺しようとするものである。原理的にはより正しい値が得られるはずであるが、実験的に多くの同位体種の定数が必要となることと、同位体種による慣性モーメントの差の差が必要となるため、実験的に得られる有効ケタ数が少ないなどの欠点がある。本実験では、¹⁰B に関する情報は多くの同位体種について得られているので、いくつかの組み合わせを用いて ¹⁰B の座標を二重置換法から求めることができた。また、ホウ素原子と結合している水素原子の *a*-座標も同様に二重置換法により求めた。表 9 および表 10 に Kraitichman 式から求めた r_s -座標および二重置換法を用いて求めた座標を BH(OH)₂ および BHFOH 分子について示した。

一般に多くの同位体種の慣性モーメントが求められている場合には、構造パラメーターを回転定数の観測値に合致するように最小二乗法により求めることができる (r_0 -構造)。BH(OH)₂ 分子の構造パラメーターは 9 個、BHF(OH) 分子のそれは 7 個であるが、実験的に求めた慣性モーメントは 38 個および 20 個であり、一応構造パラメーターのすべてを仮定なしに決定できる。

Table 9 The coordinates of atoms and the structural parameters for *cis, trans*-BH(OH)₂

Atom	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)
B	-0.0014(100) ^{a)}	0.4921 (11)
H	-0.0091(100) ^{a)}	1.6893 (2)
O _t ^{b)}	1.1994 (1)	-0.1461 (11)
H _t	1.0879 (3)	-1.1046 (3)
O _c ^{b)}	-1.1474 (1)	-0.2494 (7)
H _c	-1.9369 (2)	0.2792 (16)

Parameter ^{c)}	r_s	r_0
$r(\text{BH})$	1.1972 (3)	1.197 (8)
$r(\text{BO}_t)$	1.359 (9)	1.356 (14)
$r(\text{BO}_c)$	1.365 (9)	1.374 (13)
$r(\text{O}_t\text{H}_t)$	0.9590 (8)	0.967 (11)
$r(\text{O}_c\text{H}_c)$	0.9498 (4)	0.954 (21)
$\angle \text{HBO}_t$	118.2 (12)	120.6 (69)
$\angle \text{HBO}_c$	122.8 (12)	120.6 (60)
$\angle \text{O}_t\text{BO}_c$	119.1 (13)	118.8 (3)
$\angle \text{BO}_t\text{H}_t$	111.8 (13)	111.6 (6)
$\angle \text{BO}_c\text{H}_c$	113.3 (17)	112.9 (22)

a) Obtained by the double substitution method.

b) *t* and *c* mean that the atoms are in *trans* and *cis* positions, respectively.

c) Bond lengths are in Å and angles in degree.

Table 10 The coordinates of atoms and the structural parameters for *cis*-BHF(OH)

Atom	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)
B	-0.0377(100) ^{a)}	0.4846 (10)
H	-0.0177(100) ^{a)}	1.6818 (2)
F	1.1114 (16) ^{b)}	-0.1793 (9) ^{b)}
O	-1.1697 (1)	-0.2449 (5)
H	-1.9572 (1)	0.2913 (1)

Parameter ^{c)}	r_s	r_0
$r(\text{BH})$	1.1974 (4)	1.189 (7)
$r(\text{BF})$	1.327 (10)	1.330 (10) ^{d)}
$r(\text{BO})$	1.347 (8)	1.351 (10) ^{d)}
$r(\text{OH})$	0.9528 (1)	0.952 (22)
$\angle \text{HBF}$	119.1 (13)	118.9 (35)
$\angle \text{HBO}$	123.7 (12)	124.5 (40)
$\angle \text{FBO}$	117.2 (14)	116.6 (5)
$\angle \text{BOH}$	113.0 (17)	112.6 (22)

a) Obtained by the double substitution method.

b) Obtained by the use of first moment equation.

c) Bond lengths are in Å and angles in degree.

d) See text.

BH(OH)₂ については、一部のパラメーター間にやや大きい相関が見られたが、妥当と思われる r_0 構造が決定された。BHF(OH) については、 $r(\text{BF})$, $r(\text{BO})$, $\angle \text{FBO}$ 間の相関が非常に大きく、これらの値を独立に決めることは困難であった。これは r_s の場合と同様、F 原子に関して同位元素置換体のデータが得られないことによる。そこで r_0 構造の決定には、一部 r_s 構造のデータを援用することとした。 r_s と r_0 は物理的意味の異なるパラメーターであり、その差は水素以外の原子間距離ではわずかながらあるが、0.002 Å 程度の違いを本質的にもっていると考えられる。したがって、 r_s パラメーターをそのまま転用して r_0 の最小二乗計

11) T. Oka, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 472(1961).

Table 11 The comparison of experimental and calculated structural parameters for *cis*, *trans*-BH(OH)₂ and *cis*-BHF(OH)

Parameter ^{a)}	<i>cis</i> , <i>trans</i> -BH(OH) ₂		Parameter ^{a)}	<i>cis</i> -BHF(OH)	
	Exptl. ^{b)}	Calcd. ^{c)}		Exptl. ^{b)}	Calcd. ^{c)}
<i>r</i> (BH)	1.197	1.187	<i>r</i> (BH)	1.189	1.180
<i>r</i> (BO _t)	1.356	1.364	<i>r</i> (BF)	1.330	1.357
<i>r</i> (BO _c)	1.374	1.373	<i>r</i> (BO)	1.350	1.346
<i>r</i> (O _t H _t)	0.967	0.963	<i>r</i> (OH)	0.952	0.958
<i>r</i> (O _c H _c)	0.954	0.959	∠HBF	118.9	119.1
∠HBO _t	120.6	118.6	∠HBO	124.5	123.3
∠HBO _c	120.6	121.9	∠FBO	116.6	117.6
∠OBO	118.8	119.5	∠BOH	112.7	113.1
∠BO _t H _t	111.6	110.7			
∠BO _c H _c	112.9	111.7			

a) Bond lengths are in Å and bond angles in degree.

b) Present work.

c) Ref. 12).

算を行なうことは危険であり, ここでは, r_s と r_0 で本質的にはほとんど差がないと考えられる, $r(\text{B-F})$ と $r(\text{BO})$ の比を r_s で得られている値, 1.0281, に固定して r_0 の計算を行なった。得られた r_s および r_0 構造を比較して, BH(OH)₂ については表 9 に, BHF(OH) については表 10 にそれぞれ示した。

4 考 察

4.1 分子構造

分子構造を決定する場合に, Kraitchman 式を用いて導き出した r_s 座標は, 原子が分子の慣性主軸から十分離れているときは, 信頼できる値を与える。しかし, 慣性主軸に近く位置する原子に対しては, 同位元素置換による慣性モーメントの変化が主軸からの距離の二乗に比例して小さくなることのため, 相対的にゼロ点振動により生ずる同位体効果が大きくなって, 信頼できる結果を与えない。この欠点は二重置換法を用いて補えることがこれまでにいくつかの分子により示されており, BH(OH)₂ および BHF(OH) の場合も一応妥当と思われる値が得られた。ただ, 二重置換法では回転定数の精度を上げないと, 有効数字が極端に小さくなる欠点があり, ここではホウ素原子による不完全に分裂した超微細構造により, 中心周波数の決まり方の悪いものがある。二重置換法による座標決定の精度がよくないことが考えられる。二重置換法の場合, 測定値の標準偏差から求めた誤差の範囲が非常に大きいにもかかわらず, 得られた値が妥当な大きさを示している場合が多い。これはおそらく, 回転定数に与えられた標準偏差には系統誤差によるものが含まれていて, 慣性モーメントの差を採ったときに打ち消されるためではないかと考えられる。たとえば, 遠心力ひずみ定数の高次項を無視して回転定数を求めている場合, 同じような遷移を使って各同位体種の回転定数を求めれば, 標準偏差が大きくなっても ΔI の誤差は小さい。不完全な核四極子分裂を起こしたスペクトル線の扱いについても同様なことがいえるが, ¹¹B と ¹⁰B の場合, 異なる核スピンの値をもっているのが不利である。BH(OH)₂ の場合, r_s と r_0 をまったく独立に決めたにもかかわらずかなりよい一致が見られたのは, ここで得られた構造パラメーターの妥当性を示していると考えられる。 $r(\text{BO}_t)$ と $r(\text{BO}_c)$ に関して, r_s ではほぼ同じ大きさの値が, r_0 では $r(\text{BO}_c)$ にやや長めの値が得られたが, 後で述べる *ab*

initio MO 計算の結果は r_0 に近い原子間距離の差を与えている。このような分子の原子間距離の差については, *ab initio* 計算はかなり信頼できる値を与える。したがって, BH(OH)₂ 構造に関して r_s はホウ素を含むパラメーターの精度がやや悪く, BO₂ 骨格構造は r_0 の方がよい値を与えていると推定される。なお, $r(\text{O}_t\text{H}_t)$ と $r(\text{O}_c\text{H}_c)$ についても同様に若干の差が認められるが, r_s , r_0 , *ab initio* 計算ともに非常によい傾向の一致を見た。

BHF(OH) の r_0 構造は r_s で得られた $r(\text{BF})$ と $r(\text{BO})$ の比を使って求めたため, 完全に独立に得た値ではないが, r_s と r_0 で矛盾のない値が得られたことは, ここで決めた構造パラメーターがほぼ妥当な値であることを示唆している。 r_s と r_0 は前に述べたように物理的意味の異なる値であり, 本質的に若干の差をもっている。したがって, r_s の手法により求めた部分構造を r_0 の最小二乗計算の中で仮定してほかのパラメーターを決めるのは, そのわずかな差が拡大されてほかのパラメーターに影響を与えるため危険である。これを避けるため, 最小二乗法で I に合わせずに ΔI に合わせる方法があり, この場合は r_s との整合性がよくなる。Kraitchman 式を使わず, 最小二乗法により ΔI に合わせてパラメーターを決定することの利点は, 同位元素の一置換体だけでなく多置換体の情報や, 重心条件, 慣性乗積の条件, を同時に取り入れられることにあるが, ここで扱っている分子のように Kraitchman 式が虚数を与える原子を含んでいる場合はよい結果が得られない。

近年, 非経験的分子軌道計算の手法が発達し, 分子の構造を理論的に予想することがかなり容易になり, また, その計算結果も実験値とよい一致を示すようになった。表 11 に Boggs と Cordell¹²⁾ による計算の結果を本研究の結果と対比して示した。理論計算の場合には計算に用いる基底関数のとり方や偏極関数をどの原子にまで含めるかなどの問題がある。とくにこの分子の場合, ホウ素原子, フッ素原子, および酸素原子に対して偏極関数を考慮した計算を行なった結果と実験値とにより一致が得られていることがわかり, 精密な取り扱いを行なえば非経験的分子軌道計算が分子構造推定の手段として非常に有用であることを示している。

Table 12 Observed and calculated values of dipole moment for BHF_2 , $\text{BF}_2(\text{OH})$, *cis*- $\text{BHF}(\text{OH})$, *trans*- $\text{BHF}(\text{OH})$, *cis,trans*- $\text{BH}(\text{OH})_2$, *cis,cis*- $\text{BH}(\text{OH})_2$, $\text{BF}(\text{OH})_2$, and $\text{BH}_2(\text{OH})$ and obtained values of bond moments in Debye

Molecule	Component	Observed	$\Delta\mu^a$
BHF_2	μ_b	0.971 (10)	0.003
$\text{BF}_2(\text{OH})$	μ_a	1.86 (2)	0.043
	μ_b	0.15 (12)	0.101
<i>cis</i> - $\text{BHF}(\text{OH})$	μ_a	1.840 (11)	0.050
	μ_b	1.493 (69)	0.042
<i>trans</i> - $\text{BHF}(\text{OH})$	μ_a	0.42 (3)	0.075
	μ_b	0.84 (2)	-0.020
<i>cis,trans</i> - $\text{BH}(\text{OH})_2$	μ_a	1.458 (2)	-0.001
	μ_b	0.140 (80)	-0.175
<i>cis,cis</i> - $\text{BH}(\text{OH})_2$	μ_b	2.21 (2)	-0.054
	μ_a	0.195 (45)	-0.057
$\text{BF}(\text{OH})_2$	μ_b	1.807 (7)	-0.052
	μ_a	0.495 (7)	-0.203
$\text{BH}_2(\text{OH})$	μ_b	1.423 (15)	-0.012

Bond moment

$\mu(\text{BF})=0.95$ (10)^{b)}

$\mu(\text{BO})=0.34$ (8)^{b)}

$\mu(\text{HO})=1.53$ (7)^{b)}

$\mu(\text{BH})=0.0^c$

a) $\Delta\mu=\mu_{\text{obsd}}-\mu_{\text{calcd}}$.

b) Error limits represent three standard deviation.

c) Bond moment, $\mu(\text{BH})$, is assumed. See text.

4.2 結合モーメント

これまでに $\text{BF}_x\text{H}_y(\text{OH})_z$, ($x+y+z=3$), で表わされるボロン誘導体のマイクロ波スペクトルが多数観測され, $\text{BH}_2(\text{OH})$, $\text{BFH}(\text{OH})$, $\text{BH}(\text{OH})_2$, BF_2H , $\text{BF}_2(\text{OH})$, $\text{BF}(\text{OH})_2$ について分子構造と双極子モーメントおよびその方向が正確に得られている。4 個の結合モーメント $\mu(\text{BH})$, $\mu(\text{BF})$, $\mu(\text{BO})$, $\mu(\text{HO})$ はそれぞれ各同位体種間で同じ値であると仮定して, 上記の分子で得られた分子構造と双極子モーメントを用い, 4 個の結合モーメントを求めることを試みた。そのさい, $\mu(\text{BF})$, $\mu(\text{BH})$, $\mu(\text{BO})$ の間に強い相関があったので, $\mu(\text{BH})=0$ を仮定した。この理由はホウ素と水素の電気陰性度の値がそれぞれ 2.0 と 2.1 とほとんど等しいためである。残り 3 個の結合モーメントについては電気陰性度から推定される向きを仮定して, その大きさを最小二乗法で求めたところ, 得られた 3 個の結合モーメント

は, $\mu(\text{BF})=0.95(10)\text{D}$, $\mu(\text{BO})=0.34(8)\text{D}$, $\mu(\text{HO})=1.53(7)\cdot\text{D}$ となった。これらの結果を表 12 に示す。得られた結合モーメント, $\mu(\text{HO})$, の値は Smyth¹³⁾ によって報告されている値 1.51 D ときわめてよく一致している。以上のことから, 類似の分子に共通の結合モーメントを考えることで, 各同位体種の双極子モーメントの値を説明できることがわかった。このことは $\text{BF}_x\text{H}_y\cdot(\text{OH})_z$, ($x+y+z=3$), で結合モーメントの概念が妥当であることを示している。

非経験分子軌道計算による双極子モーメントの計算値もかなりよい値を与えることが多い。しかし, 構造パラメーターの値と比較すると, その計算精度はあまりよくないのが現状である。その意味では結合モーメントを用いて双極子モーメントの推定を行なう方がこのような系列の分子の場合にはより妥当な値が得られるわけで, 古典的な概念が依然として有効であることを示しているといえる。

4.3 ほかの内部回転異性体

今回観測した異性体種は, $\text{BH}(\text{OH})_2$ が *cis,trans*- 形 $\text{BHF}\cdot(\text{OH})$ が *cis*- 形のものであった。そこでほかの異性体の存在が問題となる。とくに, $\text{BHF}(\text{OH})$ 分子の場合には *trans*- 形は結合モーメントから *cis*- 形より双極子モーメントの絶対値が小さくなると考えられるが, これまでに報告されている経験則を基にすれば, エネルギー的には双極子モーメントの絶対値が小さい *trans*- 形の方が安定であることが推定できる。非経験分子軌道計算は内部回転異性体の相対的エネルギー差についても十分妥当な結果を与えることが予想される。さきに示した Boggs らの結果によれば, $\text{BH}(\text{OH})_2$ に関しては *cis,trans*- 形がもっとも安定でついで *cis,cis*- 形が 2.1 kcal/mol, *trans,trans*- 形が 3.3 kcal/mol 不安定である。 $\text{BHF}(\text{OH})$ については *trans*- 形の方が *cis*- 形より 1.3 kcal/mol 安定という結果を与えている。この計算結果は十分信頼でき, 結合モーメントを用いて予想した双極子モーメントの値から推定した結果と合っていることを考えると, $\text{BH}\cdot(\text{OH})_2$ の *cis,cis*- 形および $\text{BHF}(\text{OH})$ 分子の *trans*- 形のマイクロ波スペクトルが十分観測可能な強度をもつことが期待でき, 実際, それらのスペクトルを観測し帰属することができた。しかし, 精密な分子構造はまだ決められていないため, 本報告では省略した。

- 13) C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, New York, N. Y. (1955) p. 244.

Special Articles on
Structure Determination in Modern Chemistry

Structure of Metastable Molecules
——The Microwave Spectra of BH(OH)₂ and BHF(OH)——

Yoshiyuki KAWASHIMA**, Harutoshi TAKEO and Chi MATSUMURA*

*National Chemical Laboratory for Industry; Yatabe,
Tsukuba, Ibaraki 305 Japan*

*** Ikutoku Technical University; Shimo-ogino,
Atsugi-shi 243-02 Japan*

Various isotopic species of *cis,trans*-BH(OH)₂ and *cis*-BHF(OH) produced as reaction intermediates between diborane and water, and between BHF₂ and water, respectively, have been observed by microwave spectroscopy. The *r_s* and *r₀* structures have been derived from the rotational constants obtained. Since the Kraitichman's equation gives imaginary values for some coordinates, the double substitution method is applied to the determination of these coordinates. The *r_s* structural parameters thus determined are in good agreement with the *r₀* parameters determined by least squares fitting of all the observed rotational constants. The dipole moments and their directions have been obtained from the measurements of the Stark effect. These molecular parameters show good agreement with those predicted by *ab initio* MO calculations.