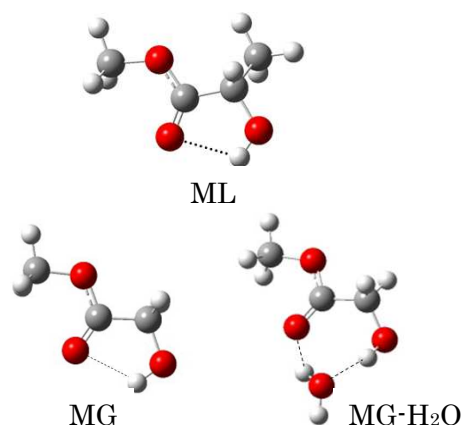


グリコール酸メチルー( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然) ○田中 俊裕, 藤竹 正晴

【序】 分子内水素結合を持つ分子の多くは、構造の安定性を水素結合が左右している。そのような系として乳酸メチル( $\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{OH})(\text{CH}_3)$ :ML)とグリコール酸メチル ( $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2(\text{OH})$ :MG) を取り上げ、研究を行っている。我々は、乳酸メチルと水分子の 1:1 錯体 3 種類と 1:2 錯体 2 種類、グリコール酸メチルと水分子の 1:1 錯体について研究し報告した[1][2] (Fig.1)。帰属された乳酸メチルの 1:1 錯体は分子内水素結合を断ち切って水分子が入り込む Insertion 型と単に付加する Addition 型が存在し、1:2 錯体では分子内水素結合の位置に 2 つの水分子が入り込む構造であった。また、帰属したグリコール酸メチルの 1:1 錯体は Insertion 型の水錯体であり、c-type のスペクトルには水分子のトンネリングによる分裂が観測された。水溶液中での分子の振舞いを知るためには、水分子が複数個配位した錯体を調べることが重要となる。そこで水分子が二つ結合したグリコール酸メチルー( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> 錯体の純回転スペクトルを測定、解析した。水が二つ結合した錯体には、多くの構造が考えられる。その中から観測した分子の構造を特定するのは容易ではない。しかし、解析から分子定数を決定し、そこから得られたメチル基の内部回転ポテンシャル障壁  $V_3$  と方向余弦、量子化学計算などを参考に分子構造の特定を試みた。

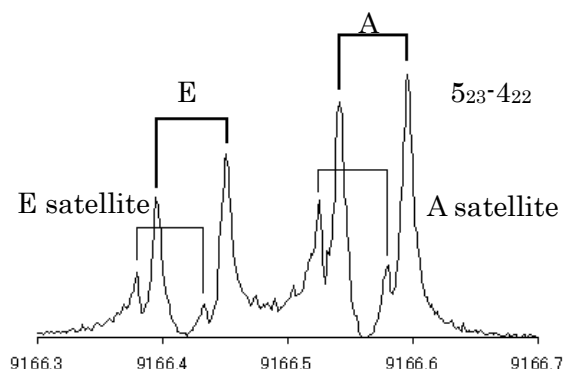
Fig.1 ML と MG と MG-H<sub>2</sub>O

の分子構造

【実験】 超音速ノズルジェットフーリエ変換マイクロ波分光器を用いて純回転スペクトルの観測を行った。試料溜めにグリコール酸メチルを入れ、ラバーヒーターで約 45°に温めた。これを押し圧 8atm のネオン・水混合ガスとともに高真空チャンバー内にパルス上に噴射し、超音速分子ジェットを生成した。

まず、10~18GHz の範囲で連続的にスペクトルを測定し、そのスペクトルからグリコール酸メチルモノマーと帰属した 1:1 錯体のスペクトル線を取り除いた。その結果、1:2 錯体と思われるスペクトルを帰属した。

【結果と考察】 最終的に、帰属できた遷移は  $J''=4\sim 8, Ka=0, 1, 2, 3$  の a-type と、 $J''=5, Ka=1 \leftarrow 0$  の b-type、 $J''=2\sim 6, Ka=1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 1$  の c-type、合計 39 の回転遷移である。スペクトルの強度を比較すると、a-type が最も強く、a-type に比べると、c-type は 1/10 程度、b-type は c-type

Fig.2 観測された MG-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> のスペクトル

よりもさらに弱く、ほとんどの遷移が観測できなかった。

このスペクトルはメチル基内部回転によって AE 分裂を起こしている(Fig.2)。また、AE 分裂に加えて、それとは異なる分裂が確認できた。この分裂は AE 分裂の両方の近くにあり、強度は 1/3 程度のスペクトルである。これは配位している水分子がプロトン交換を起こしているからだと考えられる。また、1:1 錯体の *c*-type で見られた水分子のトンネリングによるスペクトルの分裂は見られなかった。

スペクトルの解析は水分子が一つ配位したときと同じ、トンネリングマトリックス法を用いて分子定数を決定した(Table.1)。決定した分子定数からメチル基内部回転ポテンシャル障壁  $V_3 = 415\text{cm}^{-1}$  と求めることができた。グリコール酸メチルモノマーの  $V_3$  は  $395\text{cm}^{-1}$ [3]、1:1 錯体の  $V_3$  は  $411\text{cm}^{-1}$  であり、モノマーの  $V_3$  と比べると 1:1 錯体と同じく 5%程の上昇となる。乳酸メチル 1:2 錯体の場合も  $V_3$  がモノマーと比べると 5~10%程度上昇したことから、今回観測したスペクトルが挿入型の水錯体であることを示唆している。

量子化学計算によって得られた分子定数、方向余弦と実測で得られたそれらと比較すると、四つの構造が候補として考えられた。それぞれに Conformer-A,B,C,D と名づける(Fig.3)。上記の点以外にもグリコール酸メチル 1:1 錯体の構造や、グリコール酸メチルの C-C 結合のねじれ角などを考慮に入れコンフォメーションの決定を行っていく。

Fig.3 予想された  
MG-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の分子構造

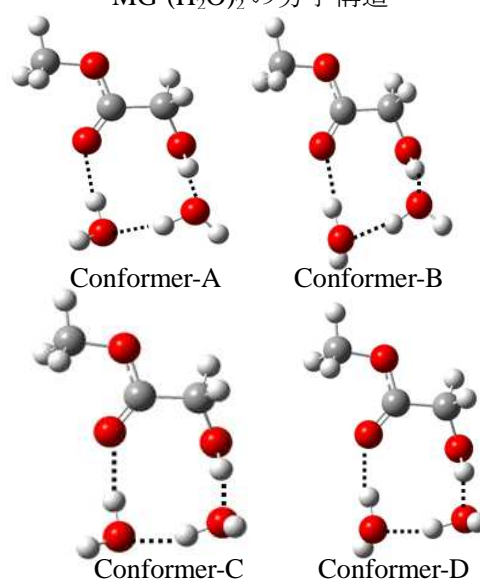


Table.1 決定した分子定数

MG-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の安定構造予想[DFT/6-31G(d,p)+]

	MG-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Conformer-A	Conformer-B	Conformer-C	Conformer-D
A / MHz	2331.12846(92)	2427.9	2382.2	2406.6	2392.0
B / MHz	980.585710(80)	952.2	966.7	949.4	954.5
C / MHz	800.212696(52)	741.6	769.7	738.5	744.5
$q_z$ / MHz	1.46020(49)				
$q_x$ / MHz	0.983(47)				
$q_y$ / MHz	0.1168(32)				
r.m.s	0.00099				
$ \lambda_a $	0.585745	0.596	0.584	0.592	0.583
$ \lambda_b $	0.798894	0.801	0.803	0.803	0.808
$ \lambda_c $	0.136641	0.056	0.116	0.061	0.078
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$		0.0	1.4	501.5	126.6

[1] 小川、本江、藤竹 分子科学討論会 2008 1P082

[2] 田中、塚本、藤竹 分子分光研究会 2011

[3] \*R.Meyer, W.Caminati, H.hollenstein: J. Mol. Spectrosc., **137**, 87 – 103 (1989)