

1Pa053

熱噴流源を用いたマトリックス単離法による1-メトキシ-2-(ジメチルアミノ)エタンの構造安定性に関する研究

(広島大院理) ○吉田 弘, 稗田宗徳, 山中進也, 新屋 慶, 大野啓一, 松浦博厚

【序】近年, CH \cdots Oなどの弱い水素結合が, 特定のコンホメーションや分子集合体の安定化の要因として, 量子化学や構造化学, さらに構造生物学の分野で注目を集めている。CH \cdots O水素結合は, もともと有機結晶中で分子間の相互作用として見出されていたが, 1992年のマトリックス単離赤外分光法による研究により, 1,2-ジメトキシエタンにおいて分子内でのCH \cdots O相互作用が発見されて以来¹⁾, CH \cdots O水素結合は孤立した有機化合物のコンホメーション安定性を決定する重要な要因であることが, 一連の研究から明らかにされるようになった。これらの研究の一環として, 我々は昨年度の分子構造総合討論会において1-メトキシ-2-(ジメチルアミノ)エタン(MDAE)の最も安定なコンホマーは, 分子内CH \cdots O水素結合をもつTGG形であることを報告した²⁾。その時に, 相互作用が生じているC-H結合の伸縮振動の赤外バンドがブルーシフトすることが理論計算により予測されることを報告した。本研究では, MDAEにおけるC-H伸縮振動のブルーシフトをマトリックス単離赤外分光法により実験的に確認すると同時に, マトリックス中で存在が明らかとなっていたTGG形とTTG形の定量的なエネルギー差を熱噴流源を用いたマトリックス単離赤外分光法により明らかにした。

【方法】試料は, 1-クロロ-2-(ジメチルアミノ)エタンをメトキシ化して合成した。マトリックス単離法による赤外スペクトルの測定は, 試料とArを1対1000の割合で混合し, 12 KのCsI板に吹付けて, 1 cm⁻¹の分解能で測定した。熱噴流源を用いた実験では, 先に報告したものと同様に³⁾, マトリックス装置中の吹付け部分にヒーターを取り付け, 試料の吹付け温度を298 Kから473 Kまで変化させて測定を行った。計算は, 存在が可能な14種のコンホマーについてGaussian98を用い, B3LYP/6-311+G(2d,p)およびMP2/6-311+G(d,p)のレベルで構造最適化と基準振動計算を行った。

【結果と考察】昨年度の分子構造総合討論会では, 振動スペクトルの解析から, マトリックス中にはTGG形とTTG形の2つの配座(図1)のみが存在することを明らかにし, さらにアニーリングにより最安定コンホマーはCH \cdots O水素結合により安定化するTGG形であることを示した²⁾。表1に, これらのコンホマーの計算によるエンタルピー差を示す。

表1 計算によるTGG形とTTG形のエンタルピー差 ($\Delta H = H_{TTG} - H_{TGG}$)

Method	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
B3LYP/6-311+G(2d,p)	0.32
MP2/6-311+G(d,p)	1.99

図2にMDAEのC-H伸縮振動領域の実測スペクトルと, マトリックス中で安定に存在するTGG形とTTG形の密度汎関数法での計算スペクトルの結果を示す。TGG形では分子内CH \cdots O相互作用により3015 cm⁻¹付近にブルーシフトしたC-H伸縮振動バンドが現れることが予測されていたが, 実測赤外スペクトルにおいて矢印で示した位置にバンドを確認することができ, さらにアニーリングによりそのバンド強度が増大することから, このバンドは最安定なTGG形に基づくものであることがわかった。

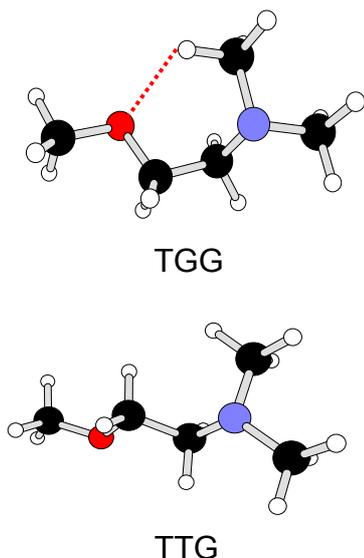


図1. マトリックス中に安定に存在することが見出された二つのコンホマー(N-CH₃結合まわりのコンホメーションはNの孤立電子対を基準とする)

熱噴流源を用いた温度可変による実験ではアニーリングを行った場合と異なり、温度を高くすることによりボルツマン分布にしたがって、安定なコンホマーのバンドほど強度が弱くなっていく。噴流源の温度上昇に伴いTGG形のバンドが減少することから、この実験からもTGG形が最安定なコンホマーであることが明らかとなった。TGG形に帰属される970cm⁻¹のバンドとTTG形に帰属される955cm⁻¹のバンドの強度比を温度変化に基づいてプロットした結果を図3に示す。この結果に基づいてTGG形とTTG形のエンタルピー差を求めたところ、その値は1.81±0.4 kJ mol⁻¹となった。この実験結果は、計算結果と同様、コンホマー間のエネルギー差がほとんどないことを示している。また計算結果は、MP2法のほうが実験結果とよい一致を示している。

【文献】

- 1) H. Yoshida, I. Kaneko, H. Matsuura, Y. Ogawa, and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 601 (1992).
- 2) 吉田 弘, 稗田宗徳, 山中進也, 新屋 慶, 大野啓一, 松浦博厚, 分子構造総合討論会 2002, 3A02 (2002).
- 3) T. Harada, H. Yoshida, K. Ohno, and H. Matsuura, *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 453 (2002).

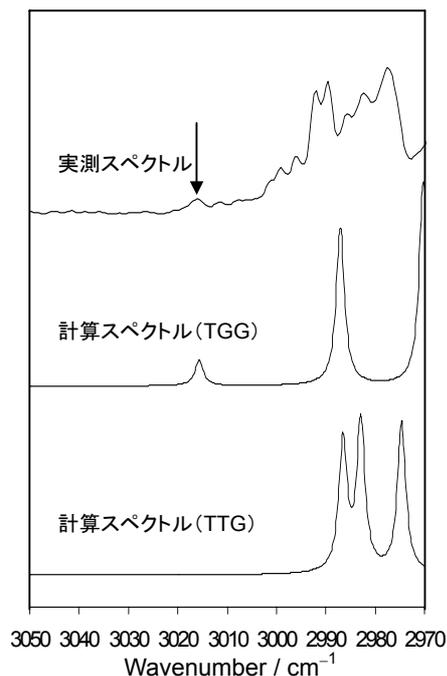


図2. C-H伸縮振動領域でのMDAEのマトリックス中の実測スペクトルとTGG形・TTG形の計算スペクトル

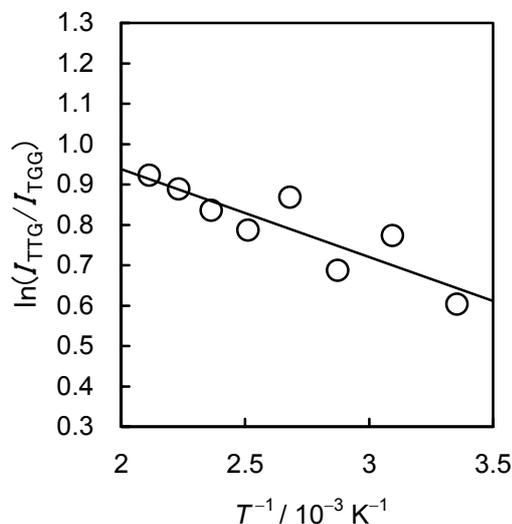


図3. TTG形とTGG形のバンド強度の比による対数プロット