

### 3本のファンデルワールス結合から成る錯体： ジメチルエーテル...亜酸化窒素

(静岡大理) 山能 研司・豊谷 仁男・尾形 照彦

#### 【序】

弱い分子間相互作用である水素結合は、DNAの二重らせんやタンパク質の二次、三次構造の形成において重要な役割を演じている。しかし、このような弱い分子間力は切れやすく、なぜ精密な立体構造を保持できるほどの役割を果たせるのかは謎である。

当研究室ではこれまでにジメチルエーテル(DME)二量体、DME...Ar錯体、DME...1,1-ジフルオロエテン(DFE)錯体、DME...トリフルオロエテン(TFE)錯体の構造を明らかにしており、これらはいずれも3本のC-H...Yの水素結合により、DMEのメチル基の内部回転を静止させていることが判明している。よって、DME錯体の結合を詳しく調べることは、弱い分子間力が立体構造を強固に保持できる有用な情報を与えると考えられる。そこで、今回、更なる知見を得るためDMEと直線分子N<sub>2</sub>Oとの錯体の回転スペクトルを観測・帰属し、得られた分子定数から分子構造を決定することを試みた。

#### 【実験】

回転スペクトルの測定にはフーリエ変換マイクロ波分光器を用いた。試料は市販のDMEとN<sub>2</sub>O、それぞれ1%をArで希釈した。背圧0.2 atmでパルスノズルからキャビティー内へ共振軸と平行になるように噴射した。FID信号を100~400回積算し、フーリエ変換後、回転スペクトルを記録した。

#### 【結果と考察】

6~18GHzの周波数領域を測定し、22本のDME...N<sub>2</sub>O錯体の回転遷移を観測した。これらは、N<sub>2</sub>Oの2つの<sup>14</sup>N(核スピンI=1)のため多くの超微細成分とドップラー分裂により、複雑に分

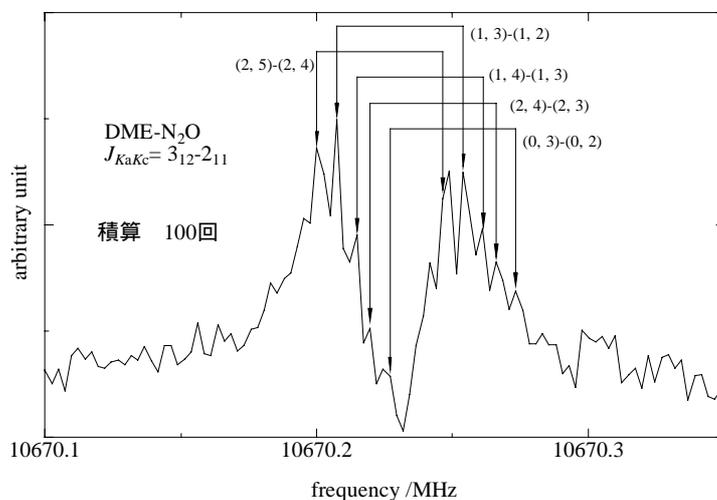


図1 観測した回転遷移  $3_{12}-2_{11}$  のスペクトル

裂したスペクトルであった(図1)。22本のうち8本を、超微細成分を含めて帰属を行い、48組の超微細成分を帰属した。帰属したスペクトルを Pickett の 2 つの eQq を含む、非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて解析し、分子定数及び錯体の分子構造を決定した(表1、図2)。構造は、擬慣性欠損が  $-6.4 \text{ u}\text{\AA}^2$  であることから面外はメチル基の水素だけで、すべての重原子は

	this work	ab initio
$R_{\text{N}\dots\text{O}} / \text{\AA}$	2.815	2.766
$\tau_1 / \text{deg.}$	86.1	87.6
$\tau_2 / \text{deg.}$	124.6	125.0
$R_{\text{cm}} / \text{\AA}$	3.353	3.315

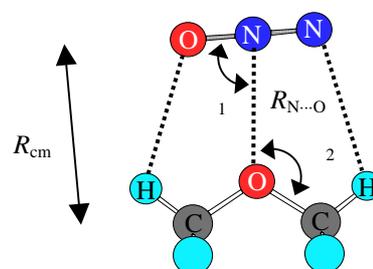


図2 DME...N<sub>2</sub>O 錯体

同一平面にあり、N<sub>2</sub>O は図2のように DME にほぼ平行に横たわっている。これは、DME...OCS 錯体、DME...CO<sub>2</sub> 錯体と同様の構造である。van der Waals (vdW) 結合は O...H、N...O、N...H の 3 つであり、回転スペクトルを見たところ、分子内回転による分裂は見られず、2 つのメチル基はこれら 3 つの結合により固定されていることが分かった。

DME の vdW 錯体には 3 つの分子間結合を持つ錯体が多く見られ、これらの回転スペクトルはいずれもメチル基内部回転による分裂が消失しており、スペクトルの相対強度から錯体分子が速度論的に安定であることが分かる。これらの分子間結合エネルギー(表2)はそれほど大きくないため、1本の結合の強さからではなく、3本の弱い分子間結合により錯体の構造が強固なものになっていると考えられる。

表2 DME錯体の力の定数と分子間結合エネルギー

Complex	$k_s / \text{Nm}^{-1}$	$E_B / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
DME...Ar	2.3	2.5	Chem. Phys. Lett., <b>361</b> , 341 (2002).
DME...Kr	2.6	2.9	J. Phys. Chem. A, <b>108</b> , 4224 (2004).
DME...Xe	3.0	3.7	Chem. Phys. Chem., <b>4</b> , 881 (2003).
DME...DFE	3.55	4.76	J. Mol. Spec., <b>222</b> , 102 (2003).
DME...TFE	4.45	5.98	J. Mol. Spec., <b>222</b> , 102 (2003).
DME dimer	4.7	5.7	J. Am. Chem. Soc., <b>124</b> , 2739 (2002).
DME...OCS	6.7(2)	7.1(2)	J. Phys. Chem. A, <b>108</b> , 7372 (2004).
DME...CO <sub>2</sub>	10.9(2)	9.7(2)	J. Phys. Chem. A, <b>108</b> , 11234 (2004).
DME...CS <sub>2</sub>	2.57(6)	5.0(2)	Chem. Phys. Lett., <b>410</b> , 77 (2005).
DME...N <sub>2</sub> O	7.8	7.3	This work
DME...HF	12(2)	9(2)	Chem. Phys. Chem., <b>5</b> , 336 (2004).