

H₂CO-DME 錯体と H₂CO-DMS 錯体のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大・総研大*) ○豊谷仁男、川嶋良章、廣田榮治*

【序】 これまでにジメチルエーテル(DME)を含んだ数多くの分子錯体の研究が、フーリエ変換マイクロ波分光法により行われている。この中でも DME 二量体¹⁾、DME-1,1 ジフルオロエテン(DFE)錯体²⁾、ジメチルスルフィド(DMS)-DME 錯体³⁾などは、3本の C-H...Y(Y=O, F, S)型の微弱な水素結合によって錯体を形成していることが知られており、これらの分子間相互作用の情報は、超分子化学や生体化学などの分野において有用なものであると考えられる。そこで、本研究では C-H...O 型の水素結合によって錯体を形成することが予想される、ホルムアルデヒド(H₂CO)-DME 錯体を取り上げ、フーリエ変換マイクロ波分光法により回転スペクトルを測定・帰属し、得られた分子定数から錯体の分子間相互作用に関する詳細な知見を得ることを目的とした。また、DME と類似した分子構造をもつジメチルスルフィド(DMS)と、H₂CO との錯体(H₂CO-DMS)の測定も行ったので併せて報告する。

【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。H₂CO-DME 錯体および H₂CO-DMS 錯体は、加熱ノズルに市販のパラホルムアルデヒドを封入して約 80 °C に保ち、DME または DMS を 0.5 % 含んだアルゴンガスをキャリアーガスとして、背圧 3 atm で真空チャンバー内に超音速ジェットとして噴出させ生成した。H₂CO-DME 錯体の測定は 9 ~ 20 GHz の周波数領域を、H₂CO-DMS 錯体の測定は 9 ~ 14 GHz の周波数領域をそれぞれ 30 回積算しながら掃引した。また、D₂CO 同位体種の測定も同様にして行った。

【結果と考察】

[H₂CO-DME 錯体] 測定の結果、9 ~ 20 GHz の周波数領域で多数の吸収線を観測することができた。観測された吸収線から、DME 単量体と二量体および Ar...DME 錯体、H₂CO 単量体と二量体および Ar...H₂CO 錯体の吸収線を除き、残った吸収線を H₂CO-DME 錯体に帰属した。これらの吸収線は、約 10 ~ 300 kHz の分裂をもつ二重線として観測されたが、メチル基の内部回転による分裂は観測されなかった。初期の解析で、23 組の *a*-型遷移を帰属することができた。*a*-型遷移の高周波数側(*h*)の吸収線の強度は、低周波数側(*l*)のものに比べて常に強く観測されたが、その強度比に規則性などは見られなかった。これら(*l*)、(*h*)成分は、別々に非対称コマ分子の回転ハミルトニアンで解析することができた。更に解析を進めたところ 35 組の *c*-型遷移を帰属することができた。当初、H₂CO-DME 錯体の *c*-型遷移は、Ar...DME 錯体や Ne...DME 錯体で観測されるような状態間の遷移であると考え解析を行ったがうまくいかず、結果、(*l*)、(*h*)成分の同じ状態間で起る *c*-型遷移として別々に非対称コマ分子の回転ハミルトニアンで解析できることが分かり、(*l*)、(*h*)成分それぞれの分子定数を決定することができた。次に、この吸収線の分裂がどのような内部運動に起因するものなのかを調べるため、D₂CO 種の測定を行った。その結果、D₂CO 種では 2 個の D 原子による超微細分裂は観測されたが、H₂CO 種のような二重線は観測されなかった。したがって、H₂CO-DME 錯体の吸収線の分裂が H₂CO を D₂CO に換えて観測されなかったことから、この分裂が H₂CO 分子に関する内部

運動に起因するものであることが分かった。今後、この分裂が H_2CO 分子の内部回転によるものと考え、内部運動に関する詳細な解析を進めていく予定である。

[H_2CO -DMS 錯体] 測定の結果、9 ~ 14 GHz の周波数領域で多数の吸収線を観測することができた。観測された吸収線から、DMS 単量体と各同位体種、その他の既知の吸収線を除き、残った吸収線を H_2CO -DMS 錯体に帰属した。 H_2CO -DMS 錯体の吸収線には H_2CO -DME 錯体のような二重線は観測されなかった。また、メチル基の内部回転による分裂も観測されなかった。解析の結果、30 本の a -型遷移と 53 本の c -型遷移を帰属することができた。帰属した回転線の遷移周波数を、非対称コマ分子の回転ハミルトニアンを用いて解析し、 H_2CO -DMS 錯体の分子定数を決定した。また、同様に D_2CO 種のスペクトルも測定・帰属した。 D_2CO 種の吸収線には、2 個の D 原子による複雑な超微細分裂が観測された。

[分子構造] H_2CO -DME 錯体と H_2CO -DMS 錯体の平面慣性モーメント P_{bb} の値はそれぞれ、 $48.858 \text{ u}\text{\AA}^2$ 、 $64.650 \text{ u}\text{\AA}^2$ であり、これらの値は計算値、 $P_{aa}(\text{DME 単量体})+P_{bb}(\text{H}_2\text{CO 単量体})=48.867 \text{ u}\text{\AA}^2$ 、 $P_{aa}(\text{DMS 単量体})+P_{bb}(\text{H}_2\text{CO 単量体})=64.983 \text{ u}\text{\AA}^2$ とそれぞれ良く一致していた。これら平面慣性モーメントの一致と、それぞれの錯体で b -型遷移が観測されなかったことから、 H_2CO -DME 錯体と H_2CO -DMS 錯体は、 ac 平面において平面对称であることが言える。また、それぞれの錯体の D_2CO 種で P_{bb} の値が、 $50.562 \text{ u}\text{\AA}^2$ 、 $66.366 \text{ u}\text{\AA}^2$ と H_2CO の場合と異なることから、 H_2CO の 2 個の H 原子は ac 面外に存在することがわかった。したがって、これらのことを考慮して、それぞれの錯体の分子構造を決定した。図 1 に錯体の分子構造を、また表 1 には決定した分子構造から得られたパラメータを示した。

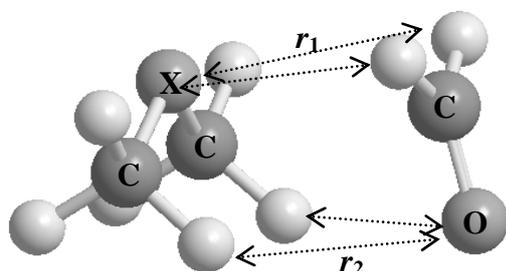


図 1. 錯体の分子構造

X = O, S r_1 , r_2 水素結合距離

表 1. 錯体の構造パラメータ (in \AA)

	H_2CO -DME	H_2CO -DMS
$R_{c.m.}$	3.10	3.20
$r(\text{X}\cdots\text{C})$	2.90	3.02
r_1	2.93	3.04
r_2	2.71	2.88

表 1 から、 H_2CO -DME 錯体と H_2CO -DMS 錯体の重心間距離 $R_{c.m.}$ は、それぞれ 3.10 \AA 、 3.20 \AA であり、これらの値は今までに報告されている DME 錯体や DMS 錯体の重心間距離と比較して、かなり短いものであった。また、 H_2CO -DME 錯体の $r(\text{O}\cdots\text{C})$ は 2.90 \AA 、 H_2CO -DMS 錯体の $r(\text{S}\cdots\text{C})$ は 3.02 \AA であり、S 原子の van der Waals (vdW) 半径の値 (1.85 \AA) が O 原子の値 (1.40 \AA) よりも 0.45 \AA も大きいにも関わらず、これらの錯体の $r(\text{X}\cdots\text{C})$ の値に差がないことから、 H_2CO -DMS 錯体は非常に強い力で結合していることが分かった。また、これらの錯体の水素結合距離 r_1 、 r_2 の値から、 H_2CO -DME 錯体と H_2CO -DMS 錯体は、4 個の水素結合で錯体を形成していると考えられる。

- 1) Y. Tatamitani *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 2739 (2002)
- 2) Y. Tatamitani *et al.*, J. Mol Spectrosc. **222**, 102 (2003)
- 3) 豊谷仁男、川嶋良章、廣田榮治、分子構造総合討論会(東京) 1P122 (2005)