

グリコール酸メチルー水錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

金沢大学大学院自然 ○田中俊裕・塚本真弘・藤竹正晴

Fourier transform microwave spectroscopy of methylglycolate-H₂O complex

(Kanazawa Univ. Graduate School of Natural Science & Technology)

Toshihiro Tanaka, Masahiro Tsukamoto, Masaharu Fujitake

The pure rotation spectrum of methylglycolate-H₂O complex was investigated by the pulsed beam Fourier transform microwave spectroscopy. The spectra were analyzed to determine molecular constants. The V_3 barrier to internal rotation of CH₃-O methyl group was determined from the observed AE splittings. Additionally, the tunneling splitting due to a large amplitude vibration other than the methyl internal rotation were observed.

【序】 分子内水素結合を持つ分子の多くは、その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グリコール酸メチル (CH₃OCOCH₂(OH):MG) を取り上げ研究を行っている。グリコール酸メチルは結合軸周りで回転をしやすい、(CH₃)O-C(=O),(O=)C-C,C-OH の3箇所の軸の回転によって様々な構造が考えられる。また、水溶液中における安定な構造には分子内水素結合と分子間水素結合の競争と協調のバランスが重要なポイントと考えられており、グリコール酸メチルが水錯体となることで、グリコール酸メチルのねじれ角の変化、メチル基内部回転ポテンシャル障壁の高さが変わると思われる。

今回はグリコール酸メチル単量体の中で、最も安定しているとされる構造に水分子が配位したグリコール酸メチルー水錯体 (Fig.1) についてマイクロ波スペクトルを測定、解析した。解析から分子定数を決定し、そこから得られた内部回転ポテンシャル障壁の高さ V_3 や、新たに見つかった内部回転以外の大振幅振動について報告する。

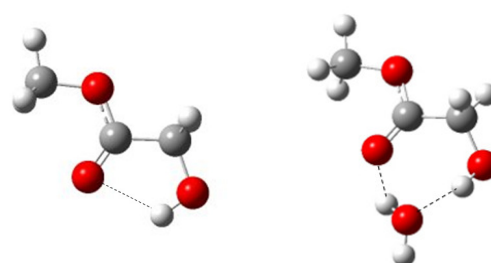


Fig.1 MG と MG-H₂O In-a
の分子構造(DFT/6-31G(d,p)+)

【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。観測領域は 8GHz~26GHz である。試料溜めにグリコール酸メチルを 1ml 入れ、ラバーピスターで約 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。はじめに、量子化学計算によって複数の安定な配位構造を予想し、最もエネルギーが低かった構造に対して計算から求めた回転定数(Table.1)より、スペクトルを予測した。ここで In-a とあるのが Fig.1 の右側にあるような挿入型水錯体であり、In-b は、In-a の水分子の水素結合をしていない水素の向きが違う構造である。

Table.1 MG-H₂O の安定構造予想

		In-a	In-b
<i>A</i>	[MHz]	4088.7	4107
<i>B</i>	[MHz]	1431.4	1423
<i>C</i>	[MHz]	1109.9	1099
$ \mu_a $	[Debye]	2.48	-3.12
$ \mu_b $	[Debye]	-1.38	-1.48
$ \mu_c $	[Debye]	0.16	2.60
ΔE	[cm ⁻¹]	0	235
		[DFT/6-31G(d,p)+]	

【結果と考察】スペクトル探索の結果、最も安定な配位構造と予想された In-a のスペクトルを帰属することができた。

今回帰属できた遷移は $J''=3\sim 8, K_a=0,1,2,3$ の a -type と、 $J''=4\sim 7, K_a=0,1,0,2,1,3,2$ の b -type と、 $J''=3\sim 5$ の $K_a=1,0,2,1,3,2$ の c -type、合計で 89 本である。

スペクトルの強度は a -type に比べ、 b -type は半分、 c -type は 1/10 程度であった。

グリコール酸メチルはメチル基を一つ持っているので、メチル基の内部回転によってスペクトルは 2 本に分裂し、さらにドップラー効果により合計 4 本に分裂する。しかし、 c -type 遷移において内部回転分裂に加え、それとは異なる分裂により 8 本に分裂するスペクトルが観測された(Fig.2)。

スペクトルの解析は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.2)。 q は内部回転と分子全体回転の相互作用によるコリオリ型相互作用定数である。決定した分子定数から、内部回転ポテンシャル障壁を $V_3=411\text{ cm}^{-1}$ 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 357 cm^{-1} で、この違いはグリコール酸メチルの分子内水素結合の位置に水分子が入っていることによるものであると考えられる。

実験で得られた結果と量子化学計算の予想を比較すると、回転定数 A, B, C の値は In-a、In-b それぞれと比べたとき大きな違いは見られなかったが、 c -type 遷移の強度が a -type、 b -type に比べ、明らかに小さいことから、今回帰属したスペクトルは In-a のものであると結論した。

また c -type で観測された分裂に関しては、分裂幅は遷移によらず 0.02 MHz 程度であった。このことから、この分裂は錯体を形成している水分子がポテンシャル障壁を越えて鏡映構造へと移るトンネリング運動によるものだと考えられる(Fig.3)。

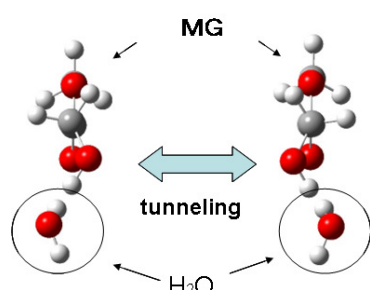


Fig.3 水分子のトンネリング運動

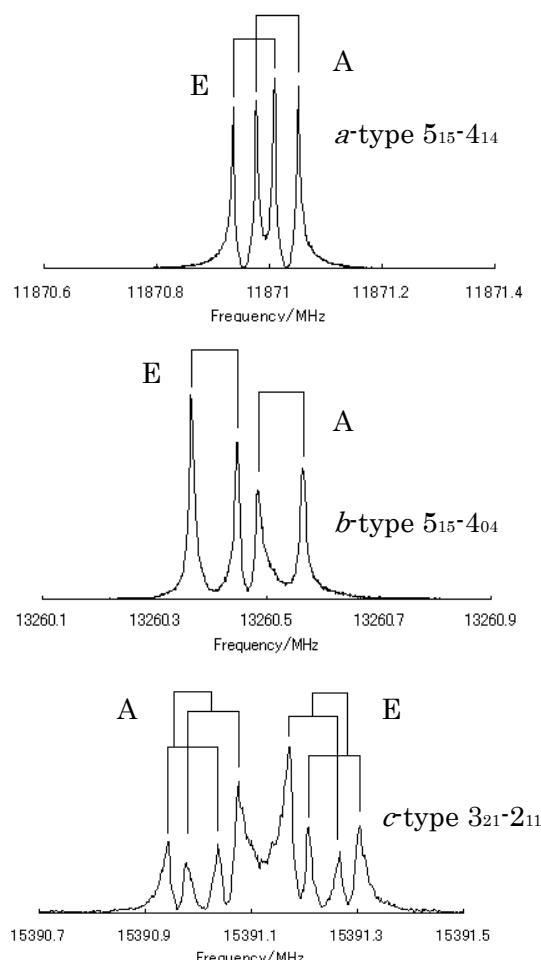


Fig.2 観測された MG-H₂O のスペクトル

Table.2 決定した In-a の分子定数[MHz]

A_1	3963.70783(25)
B_1	1448.411244(82)
C_1	1115.691593(58)
q_z	3.23965(20)
q_x	-1.346(85)
q_y	3.2396(40)
rms	0.00185