

乳酸メチル-水錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

(金沢大院・自然科学*,金沢大学・理学部**)

○本江信一郎* 藤竹正晴* 大橋信喜美**

【序】我々の研究室では生体関連分子の水溶液中での振る舞いに注目し、生体関連分子-水錯体について研究を行っている。その一つとして乳酸メチル-水錯体を取りあげ、純回転遷移を観測・解析することでその特性の解明を試みている。乳酸メチルは3つの結合軸(O-C, C-C*, C*-O)まわりの内部回転により様々な回転異性体を持つ。最も安定な構造はC*-OHとO=Cが分子内水素結合したもので、すでに純回転スペクトルの報告はされている[1]。昨年の分子構造総合討論会(静岡)で、我々はFig.1のように乳酸メチルの分子内水素結合にメチル基側から水分子が入り込む Insertion 型水錯体 In(Me)を観測・帰属したことを報告した。Insertion 型水錯体を生成するには、乳酸メチルモノマーはその最安定構造を大きく変化する必要がある。今回は、乳酸メチルに単に付加する Addition 型水錯体と In(Me)とは別の Insertion 型水錯体の2種類を帰属したので、報告する。

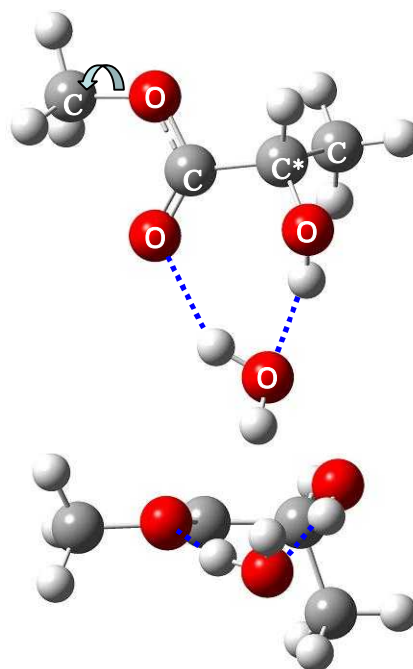


Fig.1 乳酸メチル - 水錯体 In(Me)

【実験】測定には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た。ヒートノズルの試料溜めに乳酸メチルを入れ、約 50 K に保った。その手前に別の液体試料溜めを設置し、常温の水を入れ Ne と水の混合ガスを生成し、それをキャリアーガスとして背圧 5.0atm で高真空チャンバー内にパルス状に噴射し、超音速分子ビームを生成した。

まず、広域測定のスเปクトルデータから乳酸メチルモノマーや In(Me)水錯体の既に帰属されているスเปクトル線を除去した。次に ab initio 計算(HF/6-31G)の結果と、観測したスเปクトルに見られるメチル基内部回転による AE 分裂の幅を参考に、スเปクトルパターンを探した。その結果、Fig.2 のように乳酸メチルの C*-OH 部分の O 原子に水分子が付加した Addition 型水錯体 Ad(OH)のスเปクトルの a-type R branch 遷移 ($J'=9 \sim 6$, $K_a'=0 \sim 1$) を見つけることができた。ノズルの条件や照射するマイクロ波のパワーなどの実験条件を整え、8~26GHz の測定領域でスเปクトルを精密測定した。測定する遷移に応じて積算回数を 1000~50000 回にし、帰属を進めた。最終的に帰属したスเปクトルは A,E-species の a,b-type 合わせて 213 本で、それらから回転定数、遠心力歪定数、コリオリ相互作用定数を決定した。更に、残った未帰属のスเปクトルから乳酸メチルの分子内水素結合に水素側から入り込む新たな Insertion 型水錯体 In(H)のスเปクトルパターンも見つけることができ、この錯体についても帰属・測定を行い、分子定数を決定した。また Ad(OH)では、大半のスเปクトルで

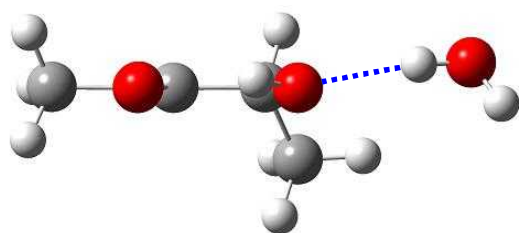


Fig.2 乳酸メチル - 水錯体 Ad(OH)

Fig.3 のように Insertion 型では見られない弱い分裂線を観測する事ができた。スペクトルの強度は $\text{In(Me)} > \text{Ad(OH)} > \text{In(H)}$ であった。

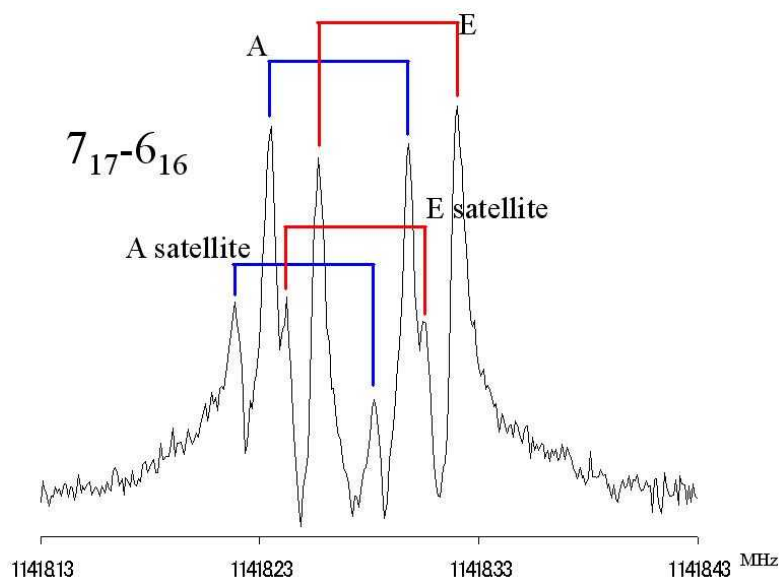


Fig.3 乳酸メチル - 水錯体 Ad(OH)のスペクトル

【結果と考察】A,E-species の同時解析には J.T.Hougen によって提唱された High potential barrier で有効な tunneling matrix 法を用いた。決定した主な分子定数は以下の通りである。

Molecule Constants[in MHz]

	In(Me)	Ad(OH)	In(H)
A	2566.495105(68)	4043.7983(12)	2180.21480(18)
B	1278.758830(20)	873.721976(61)	1440.614309(72)
C	1011.874117(21)	797.948515(58)	915.48319(26)
Δ_J	0.0002531(12)	0.00135179(22)	0.00052533(59)
Δ_{JK}	0.00071238(82)	-0.0328779(39)	-0.0011979(31)
Δ_K	0.0021542(32)	0.26466(10)	0.002488(16)
δ_J	0.000027916(56)	-0.000199645(63)	0.00016619(32)
δ_K	0.0004796(18)	0.007644(12)	0.0002755(23)
q_z	1.99493(18)	0.6227(14)	1.17638(55)
q_x	0.955(15)	0.0[fix]	1.062(35)
q_y	0.158920(40)	0.0[fix]	0.143522(17)
rms	0.0014	0.00136	0.00074

Ad(OH)、In(H)において、内部回転を生じているメチル基はIn(Me)と同様O-CH₃のメチル基であることがわかった。そのポテンシャル障壁の高さはIn(Me)425[cm⁻¹] ,Ad(OH)399[cm⁻¹] ,In(H)434[cm⁻¹] で、Insertion型水錯体ではモノマー403[cm⁻¹]に比べポテンシャル障壁が高くなる傾向があることがわかった。