

乳酸メチルー水錯体の分子構造と錯体生成過程

(金沢大院・自然*, 金沢大・理**)○藤竹 正晴*, 本江 信一郎*, 宮本 正也**, 岩井 勇樹**, 小川 大貴*

【序】 分子内水素結合が存在する分子の場合、コンフォメーションの安定性をその水素結合が左右していることが多い。乳酸メチル($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_3$: ML と略す)はそのような分子の一つであり、 $-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ 型の分子内水素結合を形成する *SsC* コンフォマーが最安定構造となる。キラル中心を持つ乳酸メチルはまた、生体過程におけるキラル認識現象を分子レベルで理解するためのモデルとして取り上げられ、これまでに多くの実験的、理論的研究が行われてきた。水素結合は、分子認識において重要な役割を果たす相互作用であり、その際、分子内水素結合と分子間水素結合の競争と協調による微妙なバランスが構造決定の鍵を握っていると考えられている。そこで我々は、乳酸メチルー水錯体を超音速ジェット中で生成して配位構造の異なる種々のアイソマーの純回転スペクトルを観測し、その解析を行うことで分子構造を決定するとともに、構造と分子内-分子間水素結合のバランスの関係を明らかにすることを目指している。これまでに、3種類の1:1錯体のスペクトルを帰属・解析し報告しているが[1]、今回は D_2O 錯体の測定を行うことで水分子の詳細な配位構造に関する情報を得た。これまでの結果をまとめるとともに、量子化学計算の結果と実験結果の比較から乳酸メチルー水錯体の生成過程についても議論する。

【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計を使用して、8~26 GHz の周波数領域で純回転スペクトルの測定を行った。ヒートノズルを用いて乳酸メチルを 50°C に温め、そこに約 5 気圧のネオン/水混合ガスを導入し、電磁弁により真空チャンバー内にパルス噴射させて超音速ビームを生成した。水はヒートノズル前段に設置した液体溜に入れてあり、室温での飽和蒸気圧によりネオンと混合した。 D_2O 錯体は、水用の液体溜に重水を入れることで生成した。

【結果】 図 1 には、量子化学計算で求めた乳酸メチルー水 1:1 錯体の最適化構造の一部を示してある。乳酸メチルの分子内水素結合を断ち切って水分子が入り込み環状の水素結合ネットワークを再形成するものを挿入型錯体: $\text{In}(\text{X})$ 、分子内水素結合は保持したままで単に付加するものを付加型錯体: $\text{Ad}(\text{PA})$ と呼ぶ。挿入型錯体の場合、水分子が乳酸メチル骨格の $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}^*$ 面に対して、 C^* のメチル基側から配位するものを $\text{In}(\text{Me})$ 、水素側から配位するものを $\text{In}(\text{H})$ とする。付加型の PA は、乳酸メチル内のプロトンアクセプターとして働く部分を表している。観測した錯体の配位構造の帰属は、回転スペクトルの解析から決定した回転定数と $\text{O}-\text{Me}$ 基の内部回転軸の方向を、量子化学計算の結果と比較することにより行った。

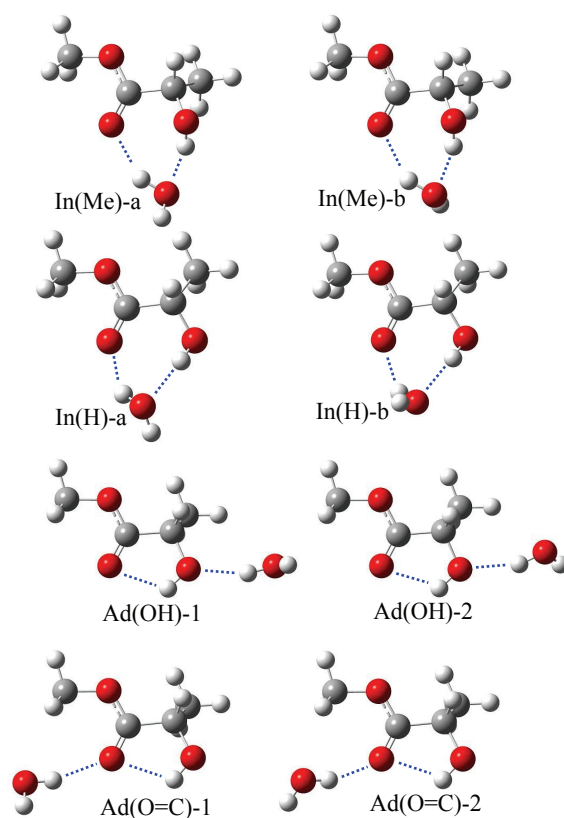


図 1. 量子化学計算[HF/6-31G(d,p)]による、乳酸メチルー水錯体の最適化構造

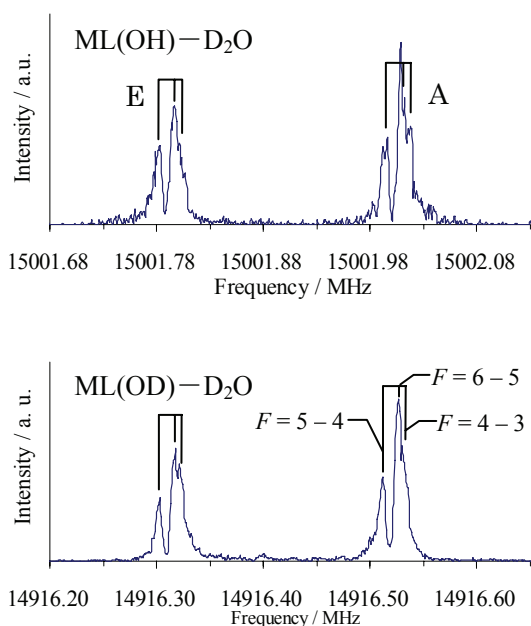


図2. In(Me)型-乳酸メチル-D₂O錯体
5₂₃-4₁₃遷移の実測スペクトル

ML(OH)-D₂OとML(OD)-D₂Oのどちらの場合も3本で、D原子核一つだけの核四重極子相互作用を考慮することで解析できた。このことから、超微細構造分裂はD₂O分子のどちらか一方のDによるものであることが解った。また、Ad(OH)アイソマーのML(OD)-D₂O錯体の帰属と解析も行った。

【考察】 図1にあるように、結合位置が同じ錯体であっても水素結合に関与しない水分子のOHの向きの違いにより、二つの安定なコンフォーマーが存在すると予想される(例えば、In(Me)では、In(Me)-a と-bの2種)。回転定数等の比較から、In(Me)、In(H)、Ad(OH)らを特定することは明確に行えるが、この二つのコンフォーマー(In(Me)-a と-b等)の帰属は容易ではない。その理由は、コンフォーマー間の回転定数やメチル基回転軸の方向の違いが殆ど無いことと、観測できているものが一種類のみであるからである。一方、今回測定したD₂O錯体の超微細構造の解析結果は、意外なものであった。そこで量子化学計算により、In(Me)-aと-bのD置換錯体の各D原子核の核四重極子結合定数の慣性主軸成分を見積もったところ、観測結果を説明できるものはIn(Me)-aの構造であることがわかった。エネルギー的にもIn(Me)-aと-bでは-aの方が安定であると予想され矛盾してない。しかし、観測された3種類の1:1錯体のスペクトル線の強度比からは、低温ジェット中での存在量がIn(Me) > Ad(OH) > In(H)と見積られるのに対し、相対エネルギーはIn(Me): 0 kJ/mol, In(H): 2kJ/mol, Ad(OH): 11kJ/mol (HF/6-31G(d,p))となり、ボルツマン分布では説明できない。このことから、図3のように挿入型錯体の生成には若干の活性化エネルギーが必要となると考えられる。

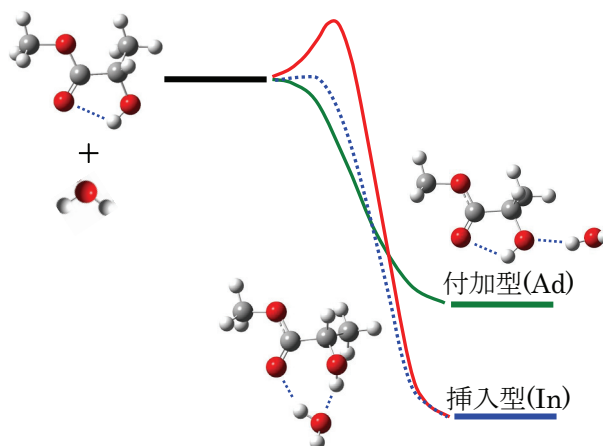


図3. 乳酸メチル-H₂O錯体生成過程の概念図

[1] 本江、藤竹、分子構造討論会 2006 4P091、
本江、大橋、藤竹、分子科学討論会 2007 3D07.

これまでに、挿入型錯体 In(Me)とIn(H)の二種と、付加型 Ad(OH) 一種の合計三種類のアイソマーが観測できている。Ad(OH)とエネルギー的に近いと予想される、付加型の Ad(O=C)と、より不安定な Ad(OMe)は、今までのところ見つかっていない。図2には、今回新たに測定した In(Me)の D₂O 錯体、ML(OH)-D₂OとML(OD)-D₂Oの5₂₃-4₁₄回転遷移のスペクトルが示してある。実験の都合上、乳酸メチルのOH基のHがDに置換されたML(OD)同位体種が多く生成するため、ML(OD)-D₂O種も同時に、しかもML(OH)-D₂O種より強く観測されてしまう。ML(OH)-D₂OとML(OD)-D₂Oのどちらのスペクトルにも、乳酸メチルのO-Me基のメチル基内部回転運動によるA-E分裂に加えて、D原子核の電気的核四重極子相互作用による超微細構造が現れている。観測された超微細構造分裂はML(OH)