

乳酸メチル (H₂O)₂ 錯体のフーリエ変換マイクロ波分光

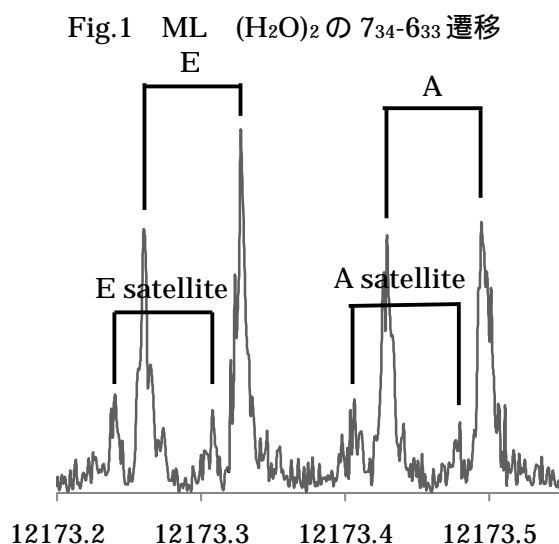
(金沢大院自) 小川大貴・本江信一郎・藤竹正晴

【序】当研究室では分子量の小さい生体関連分子についての研究を行っている。その一つとして N-tert-ブチルホルムアミドなどのペプチド分子とその水錯体の研究を行ってきたが、錯体形成において自身の構造を変化させるものではなかった。そこで錯体になることで構造を大きく変化させる系を取り扱うことにし、そのような分子の一つとして乳酸メチル (CH₃OCOCH(OH)(CH₃): ML) を対象とした。乳酸メチルは乳酸のカルボキシル基の水素がメチル基に置換されたキラル分子である。この分子は結合軸まわりの回転により様々な回転異性体を持つ。我々は乳酸メチルに水分子が 1 つ結合した錯体について研究し報告している[1]。水が一つ結合した錯体には、分子内水素結合を断ち切って水が入り込む Insertion 型と単に付加する Addition 型が各々複数存在する。Insertion 型は乳酸メチル自身の構造が変化する錯体である。水溶液中での分子の振舞いを知るためには、水が複数ついた錯体を調べるのが重要となる。今回我々は水が 2 つ結合した錯体の純回転遷移を測定・解析した。水が 2 つ結合したのものには、多くの構造が考えられる。その中から観測した分子の構造を特定する作業は容易ではない。しかし解析から得られた分子定数と、それから得られるメチル基の内部回転ポテンシャルと方向余弦、1:1 錯体の結果、そして量子化学計算などを参考することで分子構造の特定を行っていく。

【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。ヒートノズルの試料溜めに乳酸メチルを入れ、シリコンラバーヒーターを用いて約 50 K に温度を保った。これを押し圧 5atm 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状に噴射して、超音速分子ビームを生成した。

まず、マイクロ波の照射時間やノズルのパルス開放時間などの実験条件を整え、9~20GHz の測定領域で連続的にスペクトルを測定した。そのスペクトルデータから乳酸メチルモノマーや水が 1 つついた錯体などの、既に帰属が終わっているスペクトル線を除去した。その結果、新たに水が 2 つ結合した錯体のものと考えられるスペクトルを観測することができた。観測されたスペクトルは a-type R branch 遷移と、c-type R branch 遷移である。スペクトルの強度によって 1000 回~20000 回の積算を行った。

このスペクトルはメチル基内部回転による AE 分裂を起こしている。また、Fig.1 の



ように AE 分裂とは異なる分裂を起こしているものも見つかった。AE 分裂の両方のそばにあり、強度 1/3~1/5 程のスペクトルである。これは a-type と c-type 両方で観測された。

【結果と考察】解析に用いるハミルトニアンには、剛体回転と遠心力歪補正項にメチル基内部回転によるコリオリ相互作用項を加えたものを用いた。それを用いて最小二乗フィットを行い、分子定数を決定した。(Table.1)

決定した分子定数から monomer と 1 : 1 錯体とは考えにくいため、水 2 つの錯体を量子化学計算により調べたところ、近い分子定数のものが見つかった。乳酸メチルは、酸素原子と結合しているメチル基(O-CH₃)と、炭素原子と結合しているメチル基(C-CH₃)の 2 つのメチル基を持っている。決定した分子定数から内部

Table.1 決定した分子定数 [HF/6-31G]

	ML-(H ₂ O) ₂	Isomer A	Isomer B
A /MHz	1565.72244(11)	1.5720306	1.5329579
B /MHz	932.467089(36)	0.9431835	0.9046291
C /MHz	723.258638(29)	0.6856534	0.7217466
A ₂ /MHz	0.002472(24)		
B ₂ /MHz	0.004436(9)		
C ₂ /MHz	- 0.000062(6)		
q _z /MHz	0.552218(162)		
q _x /MHz	0.8416(177)		
q _y /MHz	0.067202(83)		
rms	0.00115		
a	0.38181	0.37757	0.32414
b	0.91875	0.92538	0.94018
c	0.10058	0.03335	0.10490

回転ポテンシャル障壁の高さを求めたところ、その値は 432 ± 1 [cm⁻¹]であった。既に当研究室で解析した monomer と 1 : 1 錯体と同様に、分裂の原因になっているメチル基は O-CH₃ と考えた。その O-CH₃ 基において Insertion 型(425、435cm⁻¹)は monomer(403cm⁻¹)や Addition 型(398 cm⁻¹)に比べポテンシャルの高さが 5~10%ほど高い。これより今回観測したものは Insertion 型であると推測できる。また上で述べた不明な分裂は Ad(OH)で見られた特徴である。この原因を付加した水分子のプロトン交換と考えると、残りの水分子の配位位置が Addition 型になる可能性が高い。また慣性主軸に対する O-CH₃ 基の方向余弦の比較を行う。

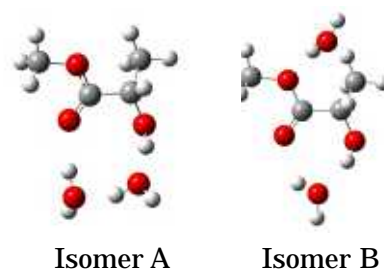


Fig.2 考えられる分子構造

その値と回転定数より、Isomer A と Isomer B が観測した分子の構造の候補として考えることが出来た(Fig.2)。Isomer B は Insertion 型と Addition 型の組み合わせという上の条件を満たす。分子定数・方向余弦は Table.1 に並べて示す。上記の点以外に錯体生成エネルギーなどを考慮に入れ、分子構造について考察する。

参考文献

- [1]本江、大橋、藤竹、分子科学討論会 2007 3D07