

## 振動円二色性分光法による

## 液中における(−)-メントールの会合状態の解明

(東理大院理) ○今野光三, 椎名勇, 由井宏治

【序】液体中におけるキラル分子、特に水酸基(OH基)を有するキラル分子の立体配座情報は、OH基の化学的活性から天然有機キラル分子の合成上重要なだけでなく、生体系では水素結合を形成するため、その高次構造形成や機能発現を理解する上でも重要である。化学修飾を用いず、分光学的にOH基を有するキラル分子の立体配座情報を得る手法として、振動円二色性分光法(以下VCD)と理論計算予測の併用法が注目されている。しかし、OH基のような自由回転する置換基を有する分子にVCDを適用すると、実測スペクトルと理論計算スペクトルとの差異が顕著となり立体配座の精細な予測が困難であった。

今回、OH基を有するキラル分子の例として(−)-メントール(図1)を用い、特に実測スペクトルと理論予測スペクトルの波数差異が見られたピークに着目した。波数差異の原因として、OH基を介した水素結合による(−)-メントールの会合体形成に注目した。そこで溶液の濃度および温度を変えることで会合体形成の割合を変化させ、波数差異の原因について検討した。

【実験】濃度を0.1M、0.2M、0.4M、0.8Mと変えた(−)-メントールのCCl<sub>4</sub>溶液を調製した。これらの溶液を、BaF<sub>2</sub>を窓材とした自作のフロー型液体セルに封入し、それぞれ298KにおいてVCDスペクトルを測定した。まず0.4Mの溶液の温度依存性を測定し、次に濃度依存性を検討した。サンプル温度を変えたVCD測定には、温度制御が可能なクライオスタット(ユニソク社製USP-203-A)を用いた。VCDスペクトルパターン

の理論予測にはGaussian03を用い

B3PW91/6-311G++(d,p)レベルの計算を行った。

【結果と考察】まず吸光度の観点から測定の容易な0.4M(−)-メントール溶液について、そのVCDスペクトルの実測と理論の波数差異に着目した。実測VCDスペクトルと理論予測VCDスペクトルの波数差異が見られたピークのうち、特に波数差異が顕著であった負のピークに着目した(図2、矢印)。(−)-メントールの単量体の理論予測VCDスペクトルでは1252 cm<sup>-1</sup>に負のピークが出現し、このピークが実測での1272 cm<sup>-1</sup>のピークに相当すると考えられる。このピークは、シクロヘキサン環の骨格振動とOH基変角振動のカップリング振動に由来し、その波数はOH基を介した分子間相互作用に鋭敏な応答を示すことが予測される。

一般にOH基を介して分子が会合状態を形成すると、水素

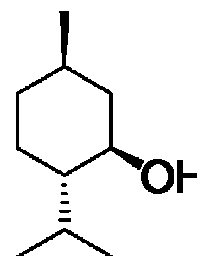


図1 (−)-メントールの構造式

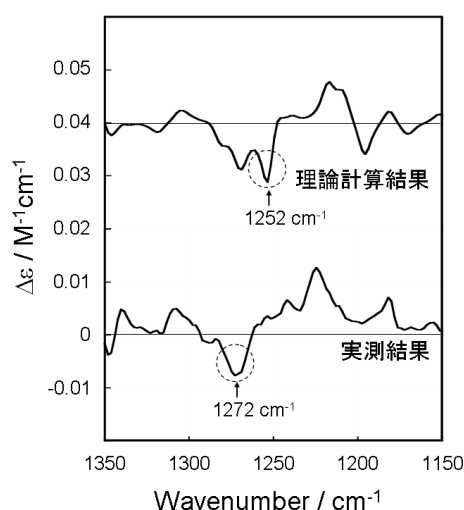


図2 (−)-メントールの理論計算および実測VCDスペクトルの比較

結合の増強に伴い OH 基の変角振動は高波数側へシフトする。今回の結果では、実測 VCD スペクトルにおける OH 変角振動由来のピーク波数は、理論予測結果に比べ高波数である。今回の理論予測には(−)-メントールの単量体を用いたので、波数差異の原因として溶液中における会合体形成が考えられる。(−)-メントールの骨格に含まれる置換基のうち、OH 基は最も大きな電気双極子を有する一方、溶媒である CCl<sub>4</sub>は無極性である。そのため、(−)-メントールは CCl<sub>4</sub>中において、双極子のもつ静電エネルギーを安定化させるため、OH 基を介した会合状態をとるものと予想される。この結果 OH 基の変角振動を反映する 1272 cm<sup>-1</sup>のピークは単量体の理論計算結果の 1252 cm<sup>-1</sup>よりも顕著に高波数になったと考えられる。

このことを実験的に確かめるために、溶液の温度および濃度を変え、(−)-メントールの会合体形成割合を変化させることで、該当ピークの波数変化を測定した。温度が上がる、あるいは濃度が下がると、会合体・単量体形成の平衡は単量体側へと偏り、1272 cm<sup>-1</sup>よりも低波数側にピークを与えるはずである。温度を−20°Cから 70°Cへと上げるにつれ、1272 cm<sup>-1</sup>の低波数側のショルダーピーク(1262、1254 cm<sup>-1</sup>)の強度が増していく結果が得られた(図3左)。温度が上昇すると会合度が低下すること、また(−)-メントール単量体の理論予測 VCD スペクトルでは 1252 cm<sup>-1</sup>に負のピークが出現することから、この結果は予想通り温度の上昇に伴い会合度が低下していることを示している。一方、濃度を変えた実験でも、濃度の低下とともに予想通り 1272 cm<sup>-1</sup>の低波数側のショルダーピーク(1262、1254 cm<sup>-1</sup>)の強度が増していく、会合度の低下が確認できた(図3右)。

以上の結果から、水酸基のような極性基を持つキラル分子では、極性基による水素結合を介した溶質同士の会合状態の変化が、VCD スペクトルにおいて OH 変角振動を振動モードに含むピーク波数を顕著に変化させることを実験的に確認した。この結果は VCD スペクトルを利用することで、分子同士の会合体形成および単量体への乖離を精密に検出できることを実験的に示しており、OH 基といった極性基をもつキラル分子の溶液中の立体配座のみならず、水素結合を介した分子同士の集合状態を議論する上で有効な分光手法を提示しているといえる。極性基の中でも特に OH 基を持つキラル分子は、序で触れたように幅広い分野で重要であり、特に生命科学の分野では、水素結合を介した分子の集合状態の理解は、分子認識や蛋白質の高次構造解析の上で欠かせない。今回我々の示したVCDスペクトルの解析方法は、これらの分野への応用が期待されるものと思われる。

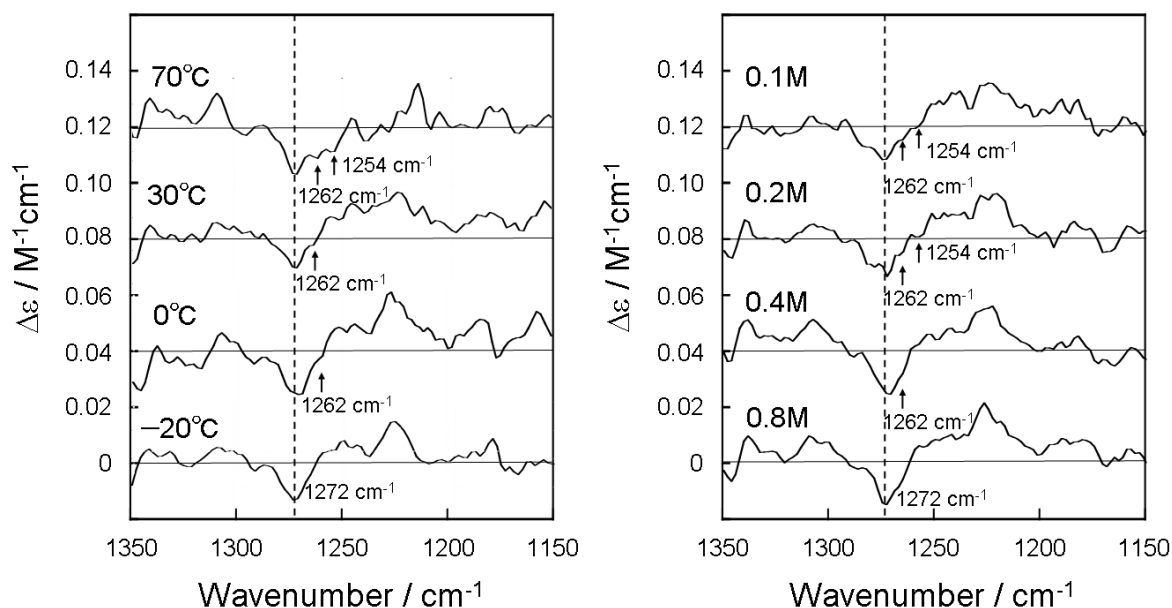


図3 (−)-メントール溶液の温度および濃度を変えた時のショルダーピークの変化