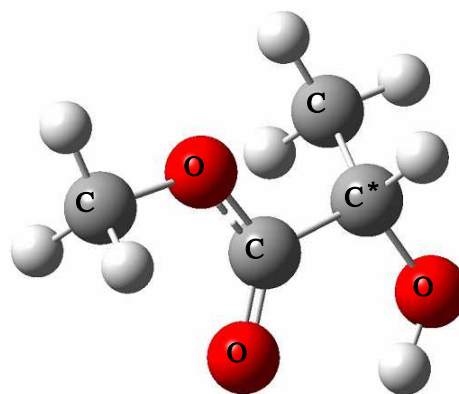


乳酸メチルのフーリエ変換マイクロ波分光

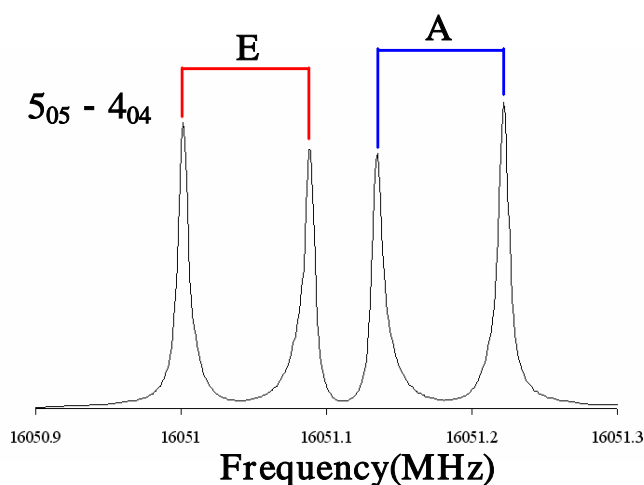
(金沢大学院自然科学研究科) 本江信一郎, 藤竹正晴

【序】我々の研究室では生体関連分子に水分子が配位した錯体に注目し研究に取り組んでいる。その一つとして不斉炭素を持つキラル分子に水分子が配位した錯体の研究を試みている。キラル分子として乳酸メチルを対象とした。乳酸メチルと水分子の錯体を研究する上で、乳酸メチル単体の研究は不可欠だったため、まず単体の観測を行った。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した構造となっている。そして、 $O-CH_3$ や $C-O$ や C^*-O は回転しやすいため、骨格の回転異性体が複数存在する。様々な異性体の中で、右図のような構造を SsC conformer と呼び、 $C=O$ と $H-O$ が分子内で水素結合している。この水素結合により分子内で $C-C^*$ 軸周りの回転が起こりにくくなり、結果として他の構造より SsC conformer が安定すると考えられる。Borba [1]らの報告によれば、室温での SsC conformer の存在比率は 92%と予想されている。そこで今回は SsC conformer の純回転スペクトルの観測と解析を行ったのでその結果について報告する。



乳酸メチル (SsC conformer)

【実験】純回転スペクトルの測定は、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行った。ヒートノズルに試料である乳酸メチルを入れ 50 に保ち、Ne をキャリアーガスとして背圧 3.0atm で高真空のチャンバー内に噴射した。Borba らによって予想された回転定数を参考に、乳酸メチル SsC conformer の純回転スペクトルの遷移周波数を予想した。永久双極子モーメントの慣性主軸成分が $\mu_a > \mu_b > \mu_c$ と予想されたので、スペクトル強度の強いと思われる a - type R-branch の $J=4-3$ の遷移を狙い、11.5 ~ 14.3GHz の範囲を 1MHz のステップで広域測定した。その結果、予想周波数より約 200MHz 高い周波数に予想パターンに似た強いスペクトルを観測できた。それをもとに a - type R-branch の $K_a=0-2$, $J''=2-7$ の遷移の帰属と測定を行った。乳酸メチルは分子内に CH_3-O と CH_3-C^* の 2 つのメチル基を持つため、メチル基の内部回転によるスペクトル線の分裂が起こる可能性がある。今回の測定ではどちらか一方のメチル基内部回転によって分裂した A-species と E-species を右グラフの様にはっきりと観測することができた。右グラフのスペクトルは A-E 分裂の他にドップラー分裂による Doublet が観測されている。内部回転のない非対称



コマ分子の解析プログラムを用いてこれらの a - type 遷移をフィットする事により A-species の実効的な分光定数を求めると共に A-species , E-species のスペクトル線の帰属を行った。この分光定

数をもとに b - type , c - type 遷移を含めた他のスペクトル線の帰属を進めていった。

最終的に帰属できた遷移は、a - type A-species 42 本 E-species 40 本 , b - type A-species 28 本 E-species 30 本 , c - type A-species 14 本 E-species 13 本の合計 167 本で、遷移の範囲は J=1 ~ 7 , K=0 ~ 4 である。ab initio 計算で求めた双極子モーメントとスペクトルの強度に矛盾はなかったが、c - type においては 3 桁の強度比で E-species の方が強く見られるスペクトル線があった。

【結果と考察】

A-E-species のスペクトルの同時解析は、剛体回転に遠心力歪補正項 , メチル基の内部回転によるコリオリ相互作用項を加えた有効回転ハミルトニアンを用いて行った。最小二乗法により SsC conformer の分子定数を決定した。決定した分子定数を以下に記す。

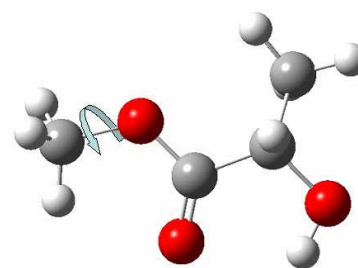
A	4869.59846(13)	MHz	A ₁₂	0.217239(32)	MHz
B	1869.628049(55)	MHz	B ₁₂	0.001414(10)	MHz
C	1472.266716(45)	MHz	C ₁₂	0.000470(10)	MHz
Δ _J	0.30981(46)	kHz	q _Z	7080.37(25)	kHz
Δ _{JK}	0.1196(23)	kHz	q _Y	435.8(11)	kHz
δ _K	1.339(12)	kHz			
δ _J	0.06904(20)	kHz			
δ _K	2.750(10)	kHz			
			r.m.s.	0.0014	MHz

決定した回転定数と ab initio 計算による SsC conformer の回転定数の値 (A=4849, B=1852, C=1456 [MHz]) [1] は近いものであった。

決定した回転定数とメチル基の内部回転によるコリオリ相互作用項から、内部回転を起こしているメチル基とその内部回転ポテンシャル障壁の高さについて考察することができる。内部回転しているメチル基の特定は、回転軸の方向余弦の比を用いて行った。内部回転軸と a 軸の方向余弦を a_c , c 軸との方向余弦を c_a とすると、その比は

$$\frac{a_c}{c_a} = \frac{q_Z C}{q_Y A}$$

と表され、決定した分子定数からその値は 4.9 となった。そして、ab initio 計算から 2 つのメチル基内部回転の方向余弦の比はそれぞれ CH₃-O ; 5.8 , CH₃-C* ; 0.5 であったので、内部回転を起しているメチル基は CH₃-O であると判断した。内部回転ポテンシャル障壁の高さ V₃ は、メチル基の内部回転によるコリオリ相互作用項から約 400cm⁻¹ と見積もった。この値はグリコール酸メチル[2]の V₃ の値より少し大きいものであった。



メチル基の内部回転

いくつかのスペクトル線で非常に小さな分裂ではあるが説明のつかない奇妙な分裂が観測された。それについても報告する。

[1] A. Borba, A.Gomez-Zavaglia, L. Lapinski, R. Fausto, Vibrational Spectroscopy 36 (2004) 79-88

[2] R.Meyer, W.Caminati, H.Hollenstein, Journal of Molecular Spectroscopy 137(1989) 87-103