

1A07

フーリエ変換マイクロ波分光と非経験分子軌道計算による C₄、C₃飽和アルコールおよびチオール不安定配座と内部運動

(神奈川工大・総研大*) ○川嶋良章・田中雄悟・宇津山太吾・廣田榮治*

【序】 分子内の OH 基、SH 基が、回転異性体の種類や存在比、内部運動などにどのような影響を及ぼすかについて系統的に研究を進めている。具体的には、*n*-ブタノール (*n*-BuOH)、イソブタノール (*iso*-BuOH) と対応するチオール誘導体および 3-メルカプト-1-プロパノール (3Mp1PrOH) CH₂OHCH₂CH₂SH の回転スペクトルをフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法により観測し、分子軌道計算を援用して、OH 基、SH 基に特異な内部運動や各回転異性体の安定配座、異性体間のエネルギー差について詳細な知見をえた。以上の結果を比較検討し、アルコール、チオール類における回転異性の特色を集約したので報告する。

【結果と考察】

1) 帰属されている回転異性体の種類と安定性について表 1 に示す。異性体はエネルギーの低いものから順に列挙した。

Table 1 Rotational conformers and their stabilities of alcohols and thiols

molecule	Number of expected rotational conformers	Observed rotational conformers (Small letter denotes the conformation about C-O or C-S axis)
<i>n</i> -BuOH	14	<i>TGt</i> < <i>GG't</i> < <i>TGg</i> < <i>TTg</i> < <i>TGg'</i> < <i>TTt</i> < <i>GTg</i>
<i>n</i> -BuSH	14	<i>TTg</i> < <i>TGg</i> < <i>GGg'</i> < <i>TGg'</i> < <i>GGg</i> < <i>GTg</i> < <i>GTg'</i>
<i>iso</i> -BuOH	5	<i>Gt</i> < <i>Gg</i> < <i>Tt</i> < <i>Gg'</i>
<i>iso</i> -BuSH	5	<i>Gg</i> < <i>Gg'</i> < <i>Tg</i>
3Mp1PrOH	41	<i>tGTg</i> , <i>tGTg</i> , <i>tGGg</i> , <i>tGGg</i> 型、 <i>gGGg</i>

SH 基を持つ *n*-BuSH、*iso*-BuSH、3Mp1PrOH では C-S 軸周りの配座はすべて *gauche* 型である。一方 OH 基を持つ *n*-BuOH や *iso*-BuOH、において、C-O 軸周りの配座は *trans* 型と *gauche* 型の両方があり、最安定構造は *trans* 型であることがわかった。このような差異は、S 原子と O 原子の孤立電子対の向きや電気陰性度を反映した水素結合の強さの差から生じるものと考えられる。また、CC-CO や CC-CS 結合軸に関する回転異性体では *gauche* 型が優位である。

2) 分子内水素結合の存在

2-メルカプトエタノール (HOCH₂CH₂SH)、1-メルカプト-2-プロパノール (CH₃CH(OH)CH₂SH)、3Mp1PrOH の *GGGg* 型では分子内に水素結合がある。OH 基がプロトン供与体で、S 原子がプロトン受容体となっている。OH...S の距離はそれぞれ 2.56Å と 2.66Å、2.45Å である。

3) 分子軌道計算の信頼性および NBO 解析

3 種類の計算方法 : MP2、B3LYP および *cam*B3LYP に、基底関数 6-311G++(*d*, *p*)を用いた。分子によっては結果に計算方法による差異のあることが分かった。これは MP2 が水素結合をより

強く計算し、B3LYP あるいは *cam*B3LYP は弱く評価するためである。水素結合が弱い場合は MP2 の計算がよい結果を与え、水素結合が強い場合は *cam*B3LYP が実測値とよく対応した回転定数や安定化エネルギーを与えることがわかった。

n-BuOH と *iso*-BuOH では、それぞれの最安定構造 *TGt* および *Gt* において孤立電子対が安定性に寄与していることが NBO 計算の結果から分かった。図 1 に示す。図で C5 と C7 はイソブチル基で CH₃ および CH での炭素原子を表す。

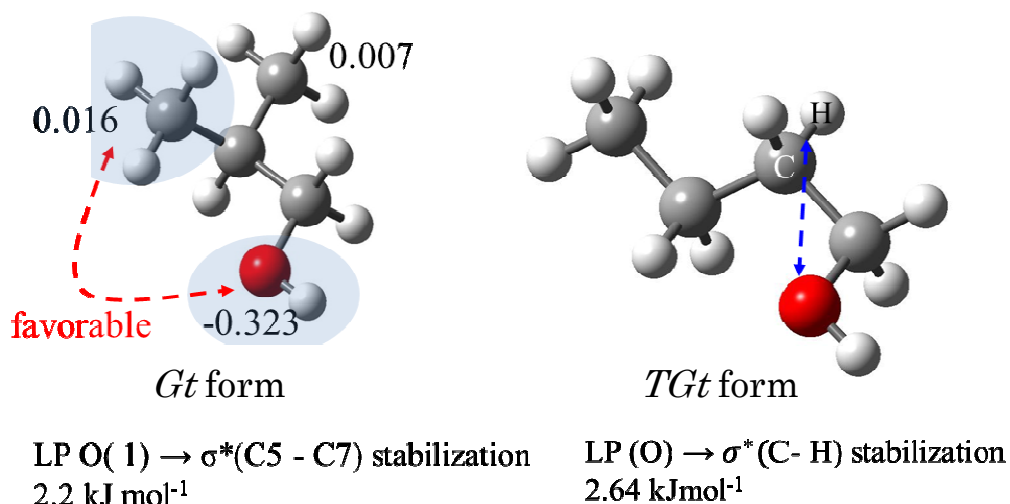


Fig 1 Contribution of lone pair electrons to stabilization of conformers

O 原子の孤立電子対は最安定構造にのみ寄与し、他の回転異性体の構造ではその影響は見られなかった。このことから OH 基を持つ分子の最安定構造には、CC-CO 軸回りの配座が *gauche*、C-O 軸回りの配座が *trans* になる傾向があると考えられる。しかし、同じように NBO 計算を *n*-BuSH や *iso*-BuSH について行なったが、SH 基とメチル基の相互作用は顕著ではなく、S 原子の孤立電子対と他の反結合性軌道の相互作用は認められなかった。このことから、S 原子を含む分子で C-S 軸回りの配座が主に *gauche* であるという事実は、電荷移動では説明できず、これ以外に要因があると考えられる。

4) *Tg* や *TTg* における OH 基または SH 基の内部回転分裂

表 2 に量子化学計算によるポテンシャル関数から求めた内部回転分裂が実験値と対応していることを示した。

Table 2 Splittings due to the internal rotation of OH or SH group

Molecule	<i>n</i> -BuOH	<i>n</i> -BuSH	<i>iso</i> -BuOH	<i>iso</i> -BuSH
Splitting(Obs) /MHz	unknown	≈ 1900	Not observed <i>Tg</i>	7.5
Splitting (Calc)/MHz	9706	1514		18.8
V_1 /cm ⁻¹	10	-143.8		186.2
V_2 /cm ⁻¹	100	150.2		531.4
V_3 /cm ⁻¹	510	528.6		423.2