

## 気体電子回折による benzyl acetate の分子構造解析

(上智大院理工\*, 北大院理\*\*) ○関塚紘子\*, 佐野香奈\*, 久世信彦\*,  
伊藤千夏\*\*, 竹内 浩\*\*, 小中重弘\*\*

【序】ジャスミンなどの花精油の主要香気成分である benzyl acetate (Fig.1) は、無色透明、水に不溶、有機溶媒に易溶である。花用の香気を有することから化粧品用調合香料、果実エッセンスなどに使われることが多い。この分子は側鎖の二面角 ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ ) の違いによりいくつかの配座異性体の存在が予想される。過去には赤外吸収スペクトルの研究<sup>1)</sup>を除き、benzyl acetate の分子構造に関する研究はほとんどされていない。本研究では、気体電子回折と *ab initio* 計算により、安定な配座の種類とその構造パラメータを決定し、各配座異性体の相対的安定性を調べることを目的とした。

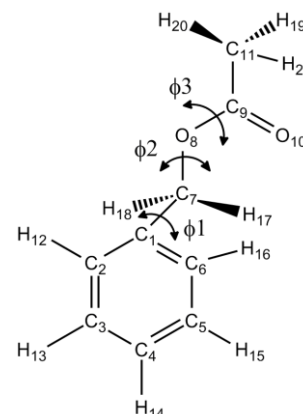


Fig.1 benzyl acetate

【実験と解析】これまでの *ab initio* 計算結果<sup>2)</sup>では、2種類の安定な配座異性体が求められていたが、そのうちの1つは最低振動数が虚数解を持つ配座であった。そこで安定配座を調べるため、 $\phi_1$  を固定、 $\phi_2$  と  $\phi_3$  を動かすことで HF/6-31G レベルによる計算を行い、得られたポテンシャル曲線 (Fig.2) から極小値を読み取り、さらに MP2/6-311G(d,p) で構造最適化を行ったところ3つの安定配座が得られた。気体電子回折データは以前に北海道大学で測定したデータ<sup>2)</sup>を用いた。回折写真の撮影は加速電圧 37.5 kV のもと、296 K の試料温度で行った。観測した回折パターンから得られた分子散乱強度を Fig.3 に示す。構造解析はこの分子散乱強度に対する最小解析二乗解析により行った。結合距離、結合角、二面角をそれぞれグループ分けし、量子化学計算の結果を参考にして構造パラメータの設定を行った。ベンゼン環の対称性を  $C_s$  と仮定し、ベンゼン環内の結合角を最小二乗法により求められるようにプログラムを作成した。3つの配座異性体 (Fig. 4) の相対安定性を調べるために、1のみ、2のみ、3のみ、1+2、1+3、2+3、1+2+3 が存在すると仮定した解析を行った。

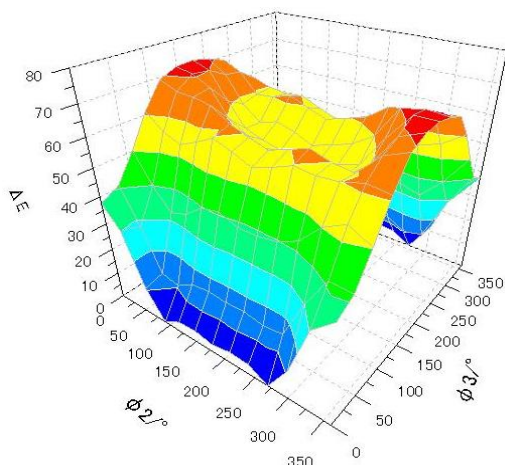


Fig.2  $\phi_1=90^\circ$  のポテンシャルエネルギー図

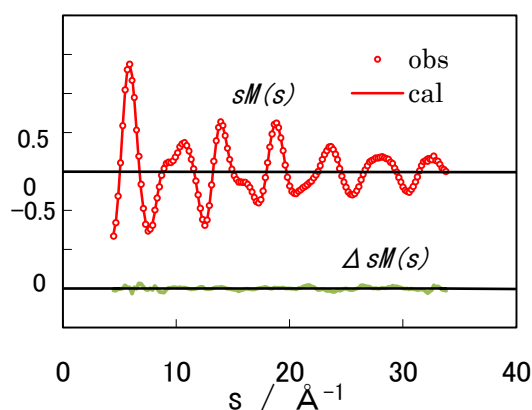


Fig.3 benzyl acetate の分子散乱強度曲線

【結果と考察】 解析の結果得られた conformer1 の構造パラメータの計算結果を Table 1 に、動径分布曲線を Fig.5 に示す。実験からは conformer1 が最も安定でその存在比は 90%を超え、実験と計算の誤差を示す  $R$  値は  $R = 0.0567$  であり、実験値を十分に再現する結果が得られた。実験と量子化学計算結果を比較したところ、MP2/6-311G(d,p)計算では conformer2 が最も安定であり、conformer1 が  $+0.92 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、conformer3 が  $+37.19 \text{ kJ mol}^{-1}$  のエネルギー差をとる。一方実験からは conformer1+2 の解析では conformer2 が  $9.84 \pm 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、conformer1+3 の解析では conformer3 が  $6.08 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  のエネルギー差をとった。現在は側鎖の二面角など、他の構造パラメータをフィッティングできるかどうかの検討、IR スペクトルやマイクロ波スペクトルからの情報を合わせて解析することでさらなる解析を進めている。

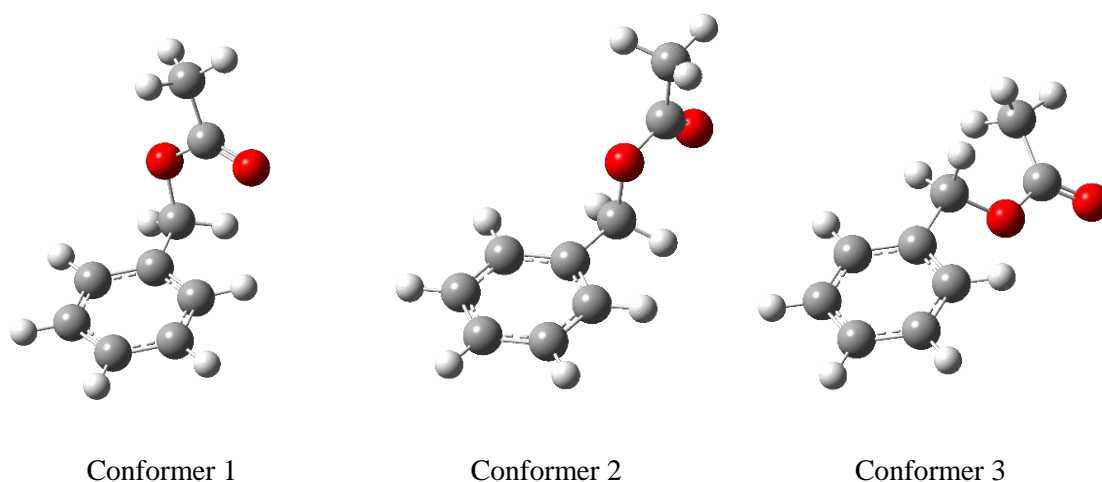


Fig.4 benzyl acetate の 3 種の配座異性体

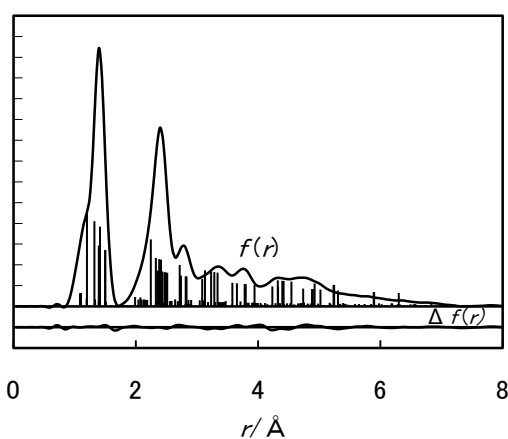


Fig.5 benzyl acetate の動径分布曲線

Table 1 conformer 1 の構造パラメータ<sup>a)</sup>

	実験値	MP2/6-311G(d,p)
$r_g(\text{C1-C2})$	1.405(2)	1.4031
$r_g(\text{C1-C7})$	1.502(6)	1.5038
$r_g(\text{C7-O8})$	1.418(1)	1.4466
$r_g(\text{C9=O10})$	1.204(6)	1.2096
$r_g(\text{C2-H12})$	1.104(8)	1.0879
$\angle_\alpha(\text{C1-C2-C3})$	120.9(2)	120.46
$\angle_\alpha(\text{C1-C7-O8})$	112.0(17)	110.87
$\angle_\alpha(\text{C7-O8-C9})$	119.7(25)	114.62
$\angle_\alpha(\text{O8-C9=O10})$	125.1(1)	124.02
$\angle_\alpha(\text{C1-C7-H17})$	109.2	111.08

a)  $r_g/\text{Å}$ ,  $\angle_\alpha/^\circ$ . Error limits are  $3\sigma$  values.

- 1) J.Schuur and J.Gasteiger, *Anal. Chem.*, 69, 2398 (1997).
- 2) 伊藤 千夏, 卒業論文(2001)