

フーリエ変換マイクロ波分光と量子化学計算による  
ウイスキーラクトンの構造解析(第2報)

(神奈川工大\*・総研大\*\*)の川嶋良章\*・宇都木淳\*・葛城隆祐\*・廣田榮治\*\*

Conformational analysis of whisky lactone using Fourier transform microwave spectroscopy  
and quantum chemical calculations (2)

(Kanagawa Inst. Tech.\* and The Graduate Univ. Advanced Studies\*\*)

Yoshiyuki Kawashima\*, Jun Utsugi\*, Ryusuke Katsuragi\*, and Eizi Hirota\*\*

【序】2個の不斉炭素を持つ3-メチル-4-オクタノリド(ウイスキーラクトン)WLは、メチル基とブチル基の配置について *trans* と *cis* がある。一例を図1に示した。2011年にフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光を用いて1種類の異性体 (*cis*-3R4R の *TTT*) を帰属し報告した<sup>1)</sup>。測定されたスペクトルには未帰属線が多く残っており、量子化学計算を併用してこれらの未帰属線を帰属することおよび分子構造や分子内振動に関する知見を得ることを目的として研究を続けてきた。

【実験】Aldrich社から購入したWLをステンレス製の液溜めに入れ、背圧3.0atmのアルゴンで希釈の上、分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を得た。ヒーターで液溜めを80°C前後に保ちながら測定した。今回マイクロ波出力を弱くすることにより、より多くのスペクトル線を検出できるようになった。5~16 GHzの周波数領域を0.25 MHzごとに20回積算しながら掃引した。精密測定には積算回数を200~4000回とした。購入したWL試料を、宮腰教授(明治大学)に依頼してキラルカラムを用いたガスクロにより分析した結果、*cis*, *trans* とそれぞれの光学異性体、合計4種類がすべて同量ずつ含まれていることが分かった。

【計算】Gaussian09を用いて *ab initio* 分子軌道計算をMP2/6-311++G(d,p)レベルで行った。ラクトン5員環にはメチル基とブチル基がエカトリアル(eq)とアキシヤル(ax)に配位できる。さらにブチル基には、3個の炭素結合：C(4)-C(5)、C(5)-C(6)およびC(6)-C(7)まわりの安定配座[60° : ゴーシュ (G)、180° : トランス (T)、-60° : ゴーシュ'(G')]により27種類の回転異性体が期待される。*Trans* ではメチル基：eq、ブチル基：eqの場合とメチル基：ax、ブチル基：axの2種類の構造があり、それぞれの状態を(eq, eq)と(ax, ax)と呼ぶ。また*cis* では(ax, eq)と(eq, ax)の構造がある。ところが、ブチル基に関しては*trans* でも*cis* でもeq型が安定であることが分かった。ブチル基の回転異性を含め量子化学計算を行った結果、メチル基との立体障害によりいくつかの配置は不安定であることが分かった。*Trans* では(eq, eq)の*TTT*が最も安定で、*cis* では(ax, eq)の*TTT*構造が、次いで*GTT*が安定であることが分かった。これらの結果を表1に示す。これらの構造について計算した分子内振動の振動数はすべて正であった。

【結果】*a*型遷移の観測スペクトルを検討した結果、*cis*-3R4Rの*GTT*のスペクトル線を帰属

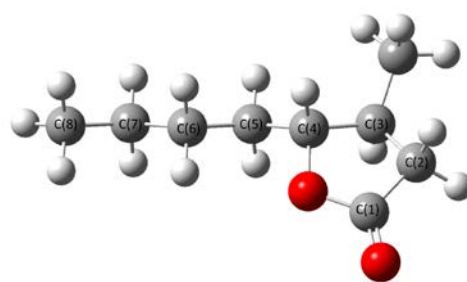


Fig.1 Molecular structure of the *trans*-3S4R *TTT* form of WL

することができた。しかし、帰属した *cis* 2 種類の吸収線より強い未帰属の線が多数残っており、*b* 型あるいは *c* 型遷移の可能性が示唆された。実際、周波数領域 6~8GHz に 700MHz と 950MHz の間隔で現れる強度の強いシリーズを見出し、計算した最安定構造：*trans*-3S4R *TTT* の回転定数を参照して、次のような *b* 型遷移に帰属することができた。700MHz 間隔の遷移は  $J+1_{1J+1} \leftarrow J_{0J}$ 、950MHz 間隔の遷移は  $J+1_{0J+1} \leftarrow J_{1J}$  である。これらの遷移を元にして *trans*-3S4R *TTT* に対して 103 本の *b* 型遷移と 67 本の *a* 型遷移を測定・帰属した。同様に、*cis*-3R4R *TTT* に対して 79 本の *a* 型遷移と 83 本の *b* 型遷移および 3 本の *c* 型遷移を、*cis*-3R4R *GTT* に対して 158 本の *a* 型遷移と 35 本の *b* 型遷移を測定・帰属した。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数と 5 個の遠心力歪定数  $\Delta_J$ 、 $\Delta_{JK}$ 、 $\Delta_K$ 、 $\delta_J$ 、 $\delta_K$  を最小二乗法により決定した。量子化学計算で計算された回転定数および双極子モーメントを参照し、測定された異性体が *trans*-3S4R *TTT*、*cis*-3R4R *TTT*、*cis*-3R4R *GTT* であることを確認した。未帰属線が残っており、エネルギーの低い状態の回転異性体によるものではないかと検討を続けている。

*Cis* の *TTT* の *b* 型および *c* 型遷移で狭い *K* 型 2 重項分裂を含む遷移： $(3_{31} \leftarrow 2_{20}, 3_{30} \leftarrow 2_{21}, 3_{31} \leftarrow 2_{21}, 3_{30} \leftarrow 2_{20})$  や  $(4_{41} \leftarrow 3_{30}, 4_{40} \leftarrow 3_{31}, 4_{41} \leftarrow 3_{31}, 4_{40} \leftarrow 3_{30})$  など小さな分裂を示す。他の 2 種類の異性体にはこのような分裂は検出されなかった。ラクトン環の面外変角振動(ring puckering)が原因ではないか検討中である。

Table 1. Observed rotational constants of 3-methyl-4-octanolide, as compared with the values calculated by an *ab initio* MO method

	Experimental			Ab initio calculation			
	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Cis</i>		<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Cis</i>
	<i>TTT</i>	<i>TTT</i>	<i>GTT</i>		(eq,eq)	(ax, eq)	(ax, eq)
				<i>TTT</i>	<i>TTT</i>	<i>GTT</i>	
A / MHz	1794.499892 (42)	2053.381250 (55)	2741.98570 (15)	A / MHz	1790.6	2063.3	2773.5
B / MHz	529.452217 (19)	517.625172 (28)	476.730556 (46)	B / MHz	531.2	518.4	477.1
C / MHz	425.409659 (13)	446.593481 (24)	440.223293 (46)	C / MHz	426.2	448.3	441.8
$\Delta_J$ / kHz	0.017652 (48)	0.022427 (83)	0.009521 (93)				
$\Delta_{JK}$ / kHz	0.24785 (28)	-0.01775 (54)	0.26639 (50)				
$\Delta_K$ / kHz	0.0523 (16)	0.8679 (22)	0.608 (10)				
$\delta_J$ / kHz	0.005125 (25)	0.004545 (45)	0.000225 (55)				
$\delta_K$ / kHz	0.2033 (13)	0.1329 (49)	0.159 (20)				
$3\sigma$ / kHz	1.6	1.6	2.2	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	0	222	255
$N(a\text{-type})$	107	82	158	$\mu_a / \text{D}$	0.779	1.160	4.242
$N(b\text{-type})$	104	85 (+2) <sup>a</sup>	42	$\mu_b / \text{D}$	5.344	4.700	3.137
$N(c\text{-type})$	---	3 (+4) <sup>a</sup>	---	$\mu_c / \text{D}$	0.217	2.210	1.860

<sup>a</sup> 最小 2 乗法に含まれていない遷移の数。

【参考文献】<sup>1)</sup> 葛城隆祐・川嶋良章・廣田榮治、3P018 第 5 回分子科学討論会、北海道大学  
 【謝辞】WL のガスクロ分析を行っていただいた宮腰哲雄教授(明治大学)にお礼申し上げます。