4P002

トリメチル酢酸メチルのtert-ブチル基大振幅振動における

分子構造への影響

(上智大院・理工¹,北大院・理²) 〇石川敦士¹、久世信彦¹、國井清美²、辻武正²、竹内浩²、 小中重弘²

The moleculer structure and the large amplitude motion for the *tert*-butyl group of methyl trimethylacetate

(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.¹, Graduate School of Science, Hokkaido Univ.²) OAtsushi Ishikawa¹, Nobuhiko Kuze¹, Kiyomi Kunii², Takemasa Tsuji², Hiroshi Takeuchi², Shigehiro Konaka²

【序】トリフルオロ酢酸メチル(CF₃COOCH₃, MTFA)の anti (a) (φ (CCOC) = 180°)と syn (φ = 0°)配座間の内部回転ポテンシ ャルに関してはこれまで量子化学計算により詳細な研究が なされている[1]。またこの研究では気体電子回折(GED)によ り anti 型の構造が決定された。最近我々はこの研究で考慮 されていなかった CF₃基と CH₃基の内部回転ポテンシャルに (b) ついて量子化学計算と GED による研究を行なった[2]。 tert-ブチル基は CF₃基とは対照的に高い電子密度を有するの で、有機合成における強酸性条件下では保護基として用いら れる。また立体障害が大きいため化学反応に大きな影響を与 える。しかしながら tert-ブチル基の内部回転ポテンシャルに Fig 関する研究例はほとんど存在しない。そこで本研究ではトリ



Fig.1 トリメチル酢酸メチル (a)*anti*(b)*syn*

メチル酢酸メチル((CH₃)₃COOCH₃, MTMA)の分子構造を量子化学計算とGEDによって調べる ことで、分子の内部回転ポテンシャルに関する総合的な知見を得ることを目的とした。最近 酢酸メチル(CH₃COOCH₃)のCH₃内部回転ポテンシャルについての量子化学計算による研究が 報告された [3]。そこでの方法論を参考に、MTMAの anti - syn 異性化に伴う tert-ブチル基と メチル基のポテンシャル障壁の相関について調べた。同時にGEDによる tert-ブチル基の大振 幅振動を考慮したデータ解析を行なうことで、分子振動の取り扱いの違いが解析結果にどの ような影響をもたらすかを比較検討することを目的とした。

【実験】<u>量子化学計算</u> ab initio 計算は Gaussian09 を用い、MP2/6-31G(d,p)レベルで分子の 2 つの配座(Fig. 1)の最適化構造を求め、振動計算を行った。また二面角 φ (C8C1O2C3)と ψ (02C1C8C9)に関するポテンシャルエネルギー曲線を計算した。

<u>GED</u> 市販の試料を用い加速電圧 39 kV、カメラ距離 244.5 mm、ビーム電流 1.4 μA、ノズル 温度 299 K のもとで、回折像を測定した。電子線の波長は同時に測定した CS₂の回折像から 決定した。 【結果と考察】<u>量子化学計算</u>二面角 φ の内部回転ポテ ンシャルエネルギー曲線を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、 $\varphi = 0^{\circ}$ の anti型 (Fig. 1(a))が安定な配座であると判明 した。 $\varphi = 0^{\circ}$ のときの二面角 ψ の内部回転ポテンシャル エネルギー曲線を Fig. 3 に示す。以上より、 $\varphi = 0^{\circ}, \psi =$ 60° のときの anti 配座が最も安定な構造であると結論付 けた。また Fig. 3 より tert-ブチル基の 3 回対称ポテンシ ャル障壁は $V_3 = 2.8$ kJ/mol と求められた。現在メチル基 と tert-ブチル基の二面角をそれぞれ固定した状態で、 二面角 φ を変化させた際のポテンシャルエネルギーを 計算することで anti - syn の異性化に伴うポテンシャル 障壁 V_3 (C-C(CH₃)₃)と V_3 (C-CH₃)の相関を調べている。 また上記の計算を、MP2/6-311++G(d,p)などの計算レベ ルでも実行中である。

<u>GED</u> 回折データを平均して得られた分子散乱強度 (*sM*(*s*))に対する最小二乗解析を行ない、構造パラメー ターの値を得た。解析にあたっては、MP2/6-31G(*d*,*p*) での *anti* 配座の最適化構造を参考にして構造モデルの 仮定を行った。また *tert*-ブチル基のねじれ振動を大振幅振

動と扱い,その内部回転ポテンシャルを $V = \frac{V_3}{2}(1-\cos 3\phi)$ と仮定して、ポテンシャルパラメーター V_3 も最小二乗パラ メーターに加えた。この解析で得られた構造パラメーター を Table 1 に、動径分布曲線を Fig. 4 に記す。ポテンシャル パラメーター V_3 は 4.4(14) kJ/mol と求められ、量子化学計 算の結果よりも高い値となった。また動径分布曲線の一部 に実験値と計算値との残差が大きいところが残っている

ため、MP2/6-31G(*d*,*p*)のほかにも量子化学計算を 実行したうえで、種々のデータ解析モデルを現在 検討している。本発表ではそれらモデルの妥当性 について議論する。

【参考文献】[1] M. E. D. Lestard et al., *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 2053-2062(2009). [2] A. Ishikawa et al., 25th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, Dallas, USA, March 2014, p. 191. [3]M. L. Senent et al., *J. Chem. Phys.*, **138**, 044319(2013).



Table 1 構造パラメーター

I doite I HIVE	// /	
Bond length/Å	GED	QC
C1-O2	1.341 (5)	1.355
O2-C3	1.427 (6)	1.436
C1-O7	1.201 (4)	1.214
C1-C8	1.523	1.522
C8-C9	1.535 (2)	1.537
Bond angles/°		
C1-O2-C3	113.8 (10)	114.3
02-C1-O7	124.0 (5)	122.9
O2-C1-C8	112.8 (13)	111.2
C1-C8-C9	110.9 (7)	108.9
C1-C8-C12	107.2 (13)	109.3
Errors in parentheses are 3 times		
standard deviation of the fit.		

