

## 溶液状態にある不斉直鎖アルキルアルコールの偶奇性

(産総研<sup>1</sup>・シラキース大<sup>2</sup>・バイオツール<sup>3</sup>)和泉 博<sup>1</sup>、山上奏子<sup>1</sup>、二夕村 森<sup>1</sup>、Laurence A. Nafie<sup>2,3</sup>、Rina K. Dukor<sup>3</sup>

【序】直鎖アルキル基を有する化合物が融点をはじめとする物性において、アルキル鎖の炭素数による偶奇性を示すことは古くから知られている。この偶奇性を、揮発性有機化合物 (VOCs) の発生源に関する環境研究や自己組織化単分子膜、液晶、発光ダイオード (LED) 等の物性研究に活用する試みがさかんに行われている。偶奇性の観測には、和周波発生 (SFG)、低周波ラマン、固体 <sup>13</sup>C 核磁気共鳴 (NMR)、円二色性 (CD) 分光法等が利用されている。しかしながら、これらの分光手段では固体状態および凝集状態の偶奇性しか観測されず、通常溶液状態における偶奇性は観測できない。

我々の研究グループではキラル分子の赤外円二色性 (VCD) が配座に敏感であることに着目し、X線結晶解析及び NMR 解析を補完する新たな立体配座解析装置として展開できるのではないかと考え、様々なキラル分子の VCD スペクトルを測定しデータベースを作成するとともに (<http://staff.aist.go.jp/izumi.h/VCDdatabase/index-e.html>)、法則性を見いだすための解析を進めてきた。<sup>1)</sup> その中で、世界ではじめて溶液状態にある不斉直鎖アルキルアルコール(S)-CH<sub>3</sub>CHOHC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n=2, But; n=3, Pen; n=4, Hex; n=5, Hep; n=6, Oct; n=7, Non; n=8, Dec)の偶奇性を VCD 分光測定により観測できることを見いだしたので本講演において報告する。さらに密度汎関数法による理論計算の結果から、この偶奇性が優位な配座分布および分子振動から解釈されることを示す。

【方法】測定にかかる試料はすべて市販のものを用いた。測定には市販のフーリエ変換 VCD 分光光度計 Chiralir を使用した。溶媒には CCl<sub>4</sub> および H<sub>2</sub>O を使用した。CCl<sub>4</sub> 溶液は BaF<sub>2</sub> 窓板液体セル (光路長、73 μm あるいは 498 μm) に、原液および H<sub>2</sub>O 溶液は CaF<sub>2</sub> 窓板液体セル (光路長、5.6 μm) に入れ測定を行った。4 cm<sup>-1</sup> の分解能、積算時間 4 時間の条件でデータを収集した。溶液の VCD スペクトルは溶媒のみの VCD スペクトルを差し引いて求めた。

(R)-CH<sub>3</sub>CHOHC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n=2-8) の構造最適化、配座解析および振動数計算はすべて Gaussian 98 プログラムを用いて行い、B3LYP functional および 6-31G(d) 基底系を使用した。スケール因子として、振動数には 0.97、ギブズ自由エネルギーの熱補正には 0.9989 を使用した。6 cm<sup>-1</sup> の半値幅をもったローレンツ関数近似により予測スペクトルを求めた。

【結果と考察】一連の不斉アルキルアルコール(S)- $\text{CH}_3\text{CHOHC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=2-8$ ;  $\text{CCl}_4$ , 2.0-3.6 M)の VCD を測定したところ、 $1148\text{ cm}^{-1}$  の吸収においてアルキル鎖の炭素数による、溶液状態での明らかな偶奇効果をはじめて観測された(図1)。 $1117\text{ cm}^{-1}$  および  $1113\text{ cm}^{-1}$  の吸収においても弱い偶奇性がみられた。この偶奇効果は液体状態においても確認された。(S)-But においては、水溶液中でも同様の VCD 吸収が  $1148\text{ cm}^{-1}$  に観測された。

この偶奇性を検証する目的で、(R)- $\text{CH}_3\text{CHOHC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=2-8$ )の密度汎関数法による理論計算(B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>)を行った。(R)-But については、VCD を用いた詳細な配座解析の報告が Polavarapu らによりすでになされている。<sup>2)</sup>そこでその方法を活用し、まず(R)-Pen と(R)-Hex についての配座解析を行った。(R)-Pen については28、(R)-Hex については82の安定配座が見いだされた。個々の配座の予測スペクトルにギブズ自由エネルギーから求めたボルツマンポピュレーションをかけ、それぞれを足しあわせた予測 VCD スペクトルは、(R)-Pen、(R)-Hex と実測のスペクトルとよく一致した(図2)。(R)-But、(R)-Pen および(R)-Hex においてもっとも安定な配座は all-trans 配座であった。そのため次に、すべての(R)- $\text{CH}_3\text{CHOHC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=2-8$ )の all-trans 配座について振動数計算(B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>)を行った。すると、 $1150\text{ cm}^{-1}$  の VCD 吸収において実測のスペクトルに一致する偶奇性がみられる予測結果が得られた。

さらに、その  $1150\text{ cm}^{-1}$  における VCD 吸収に由来する分子振動を調べたところ、不斉炭素付近の分子振動はいずれもほぼ一致しており、主な違いはアルキル鎖末端のメチル基の位置及びその振動であった。また、(R)-Hex の安定な12配座を選択し、それらに対応する(R)-Hep および(R)-Oct の12配座の振動数計算(B3LYP/6-31G<sup>\*</sup>)を行ったところ、(R)-Hex の各々の予測スペクトルは(R)-Oct の予測スペクトルに類似していた。いずれの場合もアルキル鎖末端のメチル基の変位ベクトルは連続したトランス配座により平行の関係にあった。これらの配座の安定性も比較的一致していた。このことから、この溶液状態における偶奇性は連続した trans 配座におけるメチレン基の繰り返し構造に起因すると考えられる。

一方、別の不斉アルキルアルコール(S)- $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n=0-5$ )では、 $n$  の値が小さいところでははっきりした偶奇効果はみられず、 $n$  の値が大きくなる( $n>2$ )につれて偶奇性を示す VCD 吸収( $1159\text{ cm}^{-1}$ )が出現した。

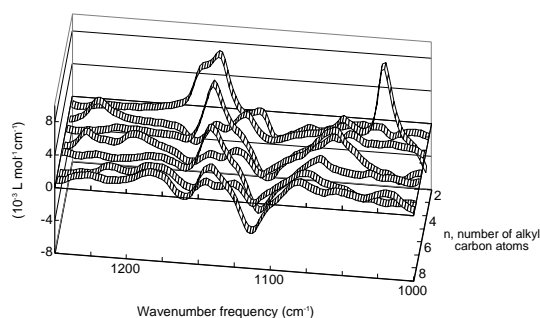


図1. (S)- $\text{CH}_3\text{CHOHC}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n=2-8$ )のVCDスペクトル

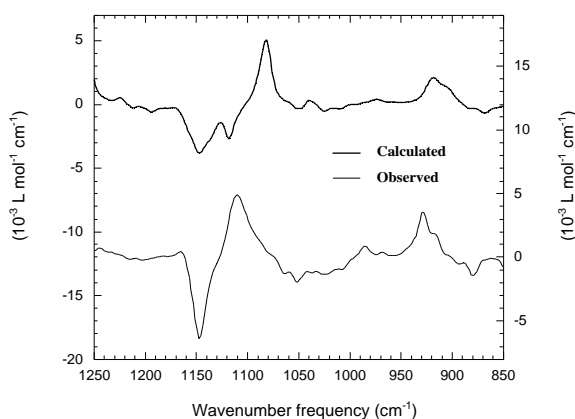


図2. (R)-(-)-Hexの実測および予測 VCD スペクトル

(1) Izumi, H.; Futamura, S.; Nafie, L. A.; Dukor, R. K. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 112-119.

(2) Wang, F.; Polavarapu, P. L. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10683-10687.