

2-Butanol の VCD スペクトル

(放送大院) ○新佐依子・濱田嘉昭

【序】 光学活性分子の測定法として、紫外・可視領域での円偏光二色性 (electronic circular dichroism, ECD) 分光法が広く用いられている。しかし、赤外領域での円偏光二色性 (vibrational circular dichroism, VCD) 分光法はあまり使われていない。特に、分子の構造や振動モードと VCD スペクトルの関係といった観点からの研究は、まだほとんどなされていないというのが現状である。その理由のひとつは、シグナル強度の小ささにある。VCD スペクトルの強度は、通常の赤外吸収強度の $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 倍程度でしかない。したがって、これまでは測定が非常に困難であった。また、Born-Oppenheimer 近似のもとでは VCD スペクトルは説明することができず、その予測が難しいということも、研究の遅れの原因のひとつとなっていた。しかし最近、比較的容易に VCD スペクトルを測定することができる、フーリエ変換型分光器が開発された。さらに、VCD スペクトルの予測を可能にする非経験的な理論も確立され、市販のプログラムで精度の高い計算ができるようになった。これらのことから、VCD 分光法はこれから大きな発展が期待される分野であると考えられる。本研究では、(S)-(+)-2-butanol ($\text{C}^1\text{H}_3\text{C}^2\text{H}(\text{OH})\text{C}^3\text{H}_2\text{C}^4\text{H}_3$) について VCD スペクトルの測定と理論計算を行い、分子の振動モードとスペクトルの関係についての解析を行った。

【実験】 (S)-(+)-2-butanol の IR および VCD スペクトルを、 $2000\text{--}900\text{cm}^{-1}$ の領域において測定した。溶媒には CS_2 を用い、IR は neat から 0.002M までの間のさまざまな濃度について、また VCD は neat と 0.1M について、それぞれ測定を行った。窓は BaF_2 を使い、温度は室温、分解能は 4cm^{-1} に設定した。

【理論計算】 (S)-(+)-2-butanol には 9 種類の回転異性体が存在する。本研究では Gaussian98 を使い、9 種類の回転異性体すべてについて B3LYP/6-31++G** のレベルで計算を行って、各異性体の IR および VCD スペクトルを予測した。また、計算から得られたエネルギー値をもとに各回転異性体の存在比を求め、そこから分子全体としての IR および VCD スペクトルも予測した。

【結果と考察】 (S)-(+)-2-butanol の CS_2 溶液のスペクトルは、その濃度によって変化する。これは分子を溶媒中に希釈することにより、分子間水素結合が切断されるためである。しかし、 0.1M 以下ではスペクトルはほとんど変化しなくなる。さらに、 0.1M 以下では IR、VCD とともに、そのスペクトルは計算から予測されるスペクトルとよく一致する。これらのことから、 0.1M 以下では分子間水素結合はほぼ完全に切断され、分子は溶媒中に孤立状態で存在していると考えられる。また、実測のスペクトルと計算スペクトルが一致することから、理論計算の結果は信用できるといえる。

(S)-(+)-2-butanol の希薄溶液の VCD スペクトルでは、neat のものでは見られなかった強いバンドが 2 本現れる。これらはともに、OH 変角振動と他の振動モードの混ざったバンドであると帰属される。(S)-(+)-2-butanol の各 conformer の計算スペクトルを見てみると、上記の 2 本に対応するバンドが 2 か所に認められる。これらのバンドは、C-O 結合の回りの二面角によって 3 つのタイプに分けられる。 $\text{C}^3\text{C}^2\text{OH}$ によって定義される二面角が -60° の conformer (g^-) では高波数側のバ

ンドが下向きで強く、+60° の conformer (g⁺) では低波数側のバンドが下向きで強い。180° の conformer (t) では2本とも弱い (Fig.1)。我々は、これらの特徴を、振動モードとの関連で説明することを試みた。

CD スペクトルを特徴づける量として、dipole strength と rotational strength の2つがある。このうち、CD スペクトルの向きや強度に関係するのは rotational strength である。0→1 の振動遷移の場合、rotational strength は、

$$R = \frac{\hbar}{4} \sum_i \sum_j \left\{ \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_i \cdot \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^i + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_j \cdot \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_i^j \right\} \quad (\text{但し, } \mu = \text{electric dipole moment ; } m = \text{magnetic dipole moment ; } i, j \text{ は原子の位置})$$

と表すことができる。本研究では ethanol と (S)-(+)-2-butanol について $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_i$, $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^i$ を計算し、振動モードとの関係についての考察を行った。

C_s 対称性をもつ ethanol の対称面上の原子では、原子の変位と垂直な向きに $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^j$ が生じる。

このことから、原子の変位の x, y 成分が $\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right)_i$, $\left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q} \right)_i$, $\left(\frac{\partial m_z}{\partial P} \right)_i^j$ を誘起し、z 成分

が $\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q} \right)_i$, $\left(\frac{\partial m_x}{\partial P} \right)_i^j$, $\left(\frac{\partial m_y}{\partial P} \right)_i^j$ を誘起すると考えられる。これは対称面上にない原子に

ついてあてはまる。

このことを (S)-(+)-2-butanol について応用するために、我々は局所対称性の概念を導入した。(S)-(+)-2-butanol の CH₃ 基や CH₂ 基などに局所的な対称面を想定すると、その面に関して、上記の ethanol についての考察が成り立つと考えられる。すなわち、局所的な対称面に平行な向きの動きはその対称面に垂直な向きの $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^j$ を誘起し、局所的な対称面に垂直な向きの動きはその対称面に沿った向きの $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^i$ を誘起すると予想できる。このようにして予想される $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^j$ と、実際に計算して求めた $\left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_j^i$ を比較すると、かなりよく一致し、(S)-(+)-2-butanol の VCD スペクトルの特徴をうまく説明できることがわかった。このことは、VCD スペクトルを、分子の振動という観点から説明する、新たなモデルの可能性を示している。

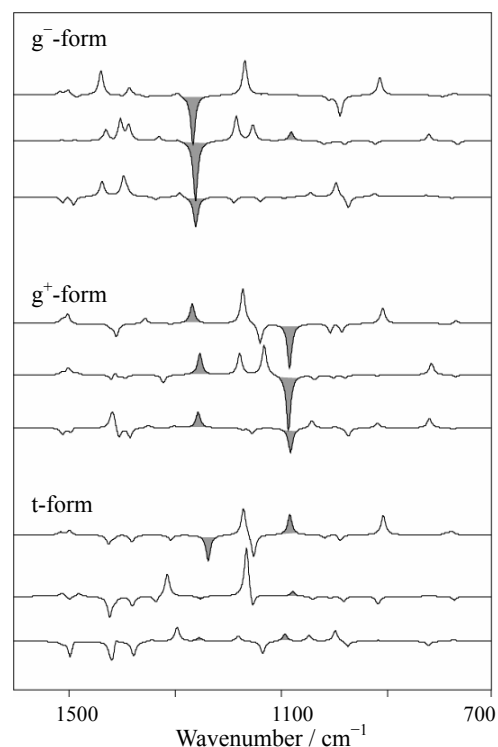


Fig.1

Calculated VCD spectra of (S)-(+)-2-butanol