

4Ba01 直鎖状炭化水素の配座異性体の安定性に及ぼす電子相関の効果について

(電通大・量子物質) 鈴木 冲*・田中 英敬**・佐野 達司

[緒言]長い直鎖状炭化水素には数多くの安定な配座異性体すなわち回転異性体が存在する。有機化学では分子内に嵩高いグループが複数ある場合互いに避けあって遠くに配座した異性体が最も安定であるという考え方が長い間通則であった。この考え方に従えば直鎖状炭化水素では任意の C-C 結合の二つの C 原子とそれぞれ結合している n-alkyl 基の関係がすべて trans であるもの (以後 all-trans form とよぶ) が最もエネルギーが低いということになる。しかしながら、近年嵩高いグループ同士は遠く離れているより、ある程度近づいていた方がそこに弱い引力が生じるため、エネルギー的に有利であるという見方が支配的になってきた。確かに昨年の本討論会で報告したように n-alkyl benzene である ethyl benzene や n-propyl benzene では側鎖の末端の methyl 基が benzene 環の上に配座する異性体が僅かな差ながら最も安定である。したがってその methyl 基と benzene 環の間に弱い引力が働いていることは間違いないと思われる。¹⁾ しかし、直鎖状炭化水素分子内で末端の methyl 基同士、それと鎖の途中の methylene 基または methylene 基同士の間に弱い引力が存在するかどうかは確かでない。この問題を、精度の高い ab initio 計算から各配座異性体の基底状態のエネルギーを求め、比較・検討することによって明らかにすることは大変興味を持たれる。

[目的]本研究では、直鎖状炭化水素の n-ブタン、n-ペンタンおよび n-ヘキサンを取り上げ、まずそれぞれ安定と考えられる配座異性体の基底状態のエネルギーを ab initio 計算から精確に求める。つぎにそれらのエネルギーを比較してどのような配座がエネルギー的に有利か調べる。また、各配座異性体の HF 計算および MP2 計算で最適化した構造にどのような違いがあるかも検討する。

[計算方法]弱い引力の存在を確認するためには各配座異性体の基底状態のエネルギーを精確に求めなければならない。したがって、電子相関を考慮に入れた MP2 計算を行った。使用する基底関数系もできるだけ大きいものが望ましいが、計算時間の都合上本研究では 6-311G(2d, 2p)基底関数系を採用した。構造最適化は MP2 を含めた計算で行った。

[結果と考察]n-ヘキサンについては安定と考えられる配座異性体が 6 種類あるが、すべての異性体についての計算が現時点では終了していないのでここでは考察の対象からは外すことにする。

1) n-ブタンについての計算結果

gauche form では末端の methyl 基の一つの H 原子と鎖の中の methylene 基の一つの H 原子とがかなり接近した配座に置かれている。そのため、trans form と較べてそれらの間の静電的な斥力が少し大きくなっており、その結果つぎの表に示したように HF energy の僅かな増加となって現れているものと思われる。その増加分は表をみると MP2 energy の絶対値が増加することによって全エネルギーでは約半分減らされていることがわかる。

	HF energy + MP2 energy	HF energy	MP2 energy
trans form	-158.08714 a.u.	-157.34907 a.u.	-0.73807 a.u.
gauche form (difference)	+0.51 kcal/mol	+1.09 kcal/mol	-0.58 kcal/mol

2) n- ペンタンについての計算結果

gauche form 2 では近接する H 原子の組が 2 組存在するため、all-trans form と較べて HF energy の増加分は gauche form 1 の場合の約 2 倍になっている。しかし、MP2 energy の絶対値の増加は gauche form 1 の場合のその 2 倍以上になっている。そのため、全エネルギーをみると下表に示したように gauche form 2 と gauche form 1 とではそれほど差はない。

	HF energy + MP2 energy	HF energy	MP2 energy
all-trans form	-197.31301 a.u.	-196.39506 a.u.	-0.91795 a.u.
gauche form 1(C2-C3) (difference)	+0.48 kcal/mol	+1.15 kcal/mol	-0.67 kcal/mol
gauche form 2(C2-C3, C3-C4) (difference)	+0.65 kcal/mol	+2.35 kcal/mol	-1.70 kcal/mol

[結論] n- ペンタンの場合にみられるように MP2 エネルギーの絶対値は gauche 配座の数が増えれば増加するが、その増え方は単純な加算によらない。それ以上に大きくなる。このことは gauche 配座の数が多ければ多いほど電子相関が近接する H 原子の組に働く静電的な斥力を大きく減少させることを意味している。本研究で取り上げた三つの直鎖状炭化水素のうち n- ブタンと n- ペンタンでは上に述べた静電的な斥力をすべて消去するほど電子相関が働いていない。それゆえ、現段階では末端の methyl 基同士、それと鎖の途中の methylene 基または methylene 基同士の間には弱い引力が存在するという結論は得られなかった。しかし、もっと大きな基底関数系を使ってもっと多くの電子相関を取り込めば上の結論が逆になる可能性がある。

HF 計算で最適化した構造と MP2 計算で最適化したそれを比較するとどの分子のどの異性体でも共通に後者ではほんの僅かだが C-H 結合が伸び、C-C 結合は短くなる。C-C-C 結合角については後者で僅かに小さくなる。このことは後者の構造の方が電子相関を取り込みやすいということを表しているが、なぜそうなのか理由はわからない。

¹⁾ 鈴木 沖・進地 崇裕・佐野 達司: 分子構造総合討論会講演要旨集(2002 年)、 p. 251.

* 現在 自宅: 東京都八王子市櫛田町507-18. ** 現在 (株) 日立電子サービス.