

【序】有香分子の分子構造と感知される匂いとの関係については種々の議論がなされているが、定量的な議論に必要な精密な分子構造のデータは限られている。我々は現在、生理作用を持つ分子の気体電子回折による構造決定の一環として有香分子を取り上げている¹⁾。本研究ではカラメル様の甘い香りを持つmaltol(図1)の構造を決定し関連分子と比較した。

【実験】純度 99%の市販の試料を用い、電子線の加速電圧約 37 kV, カメラ距離 244.4 mm で 20 cm 四方の写真乾板に回折像を撮影した。散乱パラメーター s の範囲は $4.5 \text{ \AA}^{-1}$ から $33.8 \text{ \AA}^{-1}$ である。試料は室温で強い香りがするにも関わらず、回折像を撮影するには蒸気圧が低い。そのため試料を装置内で約 430K に加熱して実験を行なった。撮影した回折写真から分子散乱強度を求めて解析に用いた。

【理論計算】*ab initio* 計算 (MP2/6-31G**) により構造最適化した結果によると 6 員環の原子に加えて C7, O8, O9 もすべて同一平面上にあり、分子内水素結合によってカルボニル基とヒドロキシル基の水素が接近した配座のみ(図1)が安定である。そこでこのコンホマーについて B3LYP/6-31G** 計算によって 2 次の力の定数を求めた。分子散乱強度の解析には、各原子間の平均振幅と短縮補正の値が必要であるが、一般に理論計算で得られた力の定数は実際の力の定数よりも大きな値を示すため、計算によって得られた力の定数を実測の振動数²⁾を再現するようにスケールリングして用いた。

【解析】分子散乱強度の解析においては図2のコンホマーのみが存在するとした。また以下の仮定や束縛を設けた。

- (i) メチル基の水素原子を除きすべての原子が同一平面上にある。
- (ii) $r(C1-C2)$, $r(C2=C3)$, $r(C5=C6)$, $r(C3-O8)$ 間の差はそれぞれ計算値の差に等しい。
- (iii) $r(C3-C4)$, $r(C4-C5)$, $r(C2-C7)$ 間の差はそれぞれ計算値の差に等しい。
- (iv) $r(C-H)$ の長さの差はそれぞれ計算値の差に等しい。
- (v) $\angle C3-C4=O9$ と $\angle C3-C4-C5$ の角度の差は計算値の差に等しい。
- (vi) $\angle C4-C5-H10$ など水素原子を含めた角度は計算値に等しい。

以上の仮定によって独立パラメーターは 9 個となる。また平均振幅はいくつかのグループに分け、決定した。独立パラメーターは分子散乱強度に対する最小二乗法で決定した。

【結果と考察】得られた分子散乱強度を図2、分子散乱強度をフーリエ変換して得られる動径分布関数を図3に示す。また、主要な構造パラメーターの値を X 線解析による結晶のデータ³⁾、関連分子である 4H-Pyran-4-one のデータ⁴⁾とともに表1に示す。

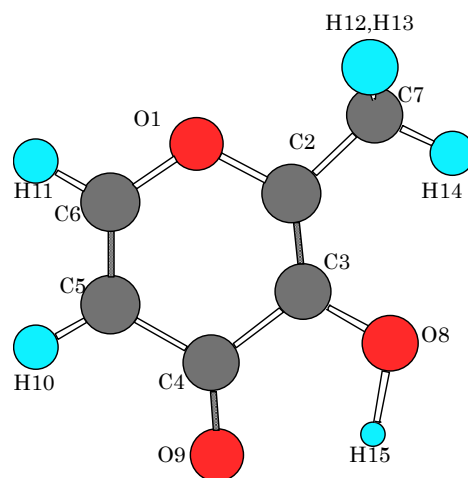


図1 Maltol

結晶構造の結合距離と比べると、差は $0.02\text{\AA}$ 以下である。 $\angle_{\alpha}\text{C2}=\text{C3}-\text{C4}$ の値は 118.5° で計算値より約 4° 小さく $\angle_{\alpha}\text{C3}-\text{C4}=\text{O9}$ の値は 120.2° で計算値より約 1° 大きい。またこれらの値は 4H-Pyran-4-one と比べて小さく、分子内水素結合によるものと考えられる。

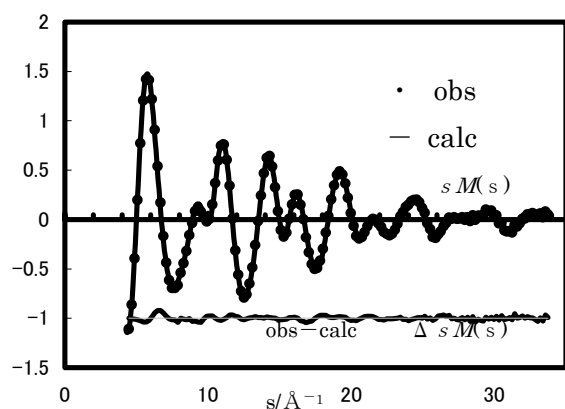


図 2 分子散乱強度

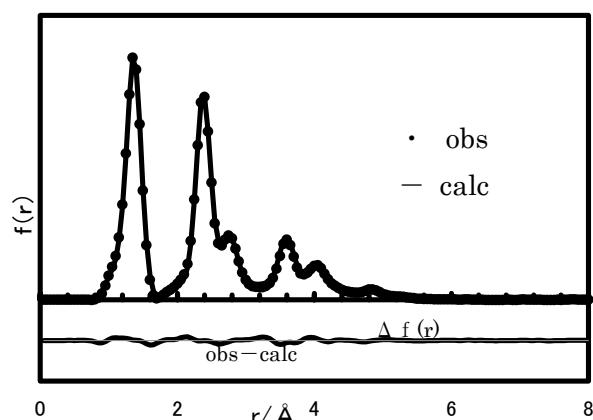
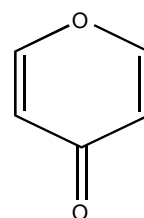
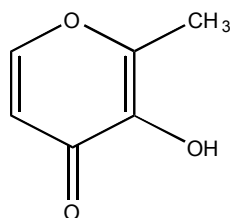


図 3 動径分布関数

表 1 Maltol と 4H-Pyran-4-one の構造パラメーター



	Maltol			4H-Pyran-4-one
	GED ^a	<i>ab initio</i>	X-ray	MW
$r_g(\text{O1}-\text{C2})$	1.372(2)	1.376	1.366	1.3583(18)
$r_g(\text{C3}-\text{C4})$	1.457 (2)	1.458	1.444	1.4627(20)
$r_g(\text{C5}-\text{H10})$	1.120 (18)	1.080		1.0818(20)
$r_g(\text{C4}=\text{O9})$	1.235 (8)	1.250	1.254	1.2261
$\angle_{\alpha}\text{C6}-\text{O1}-\text{C2}$	118.2 (16)	119.4		117.30(16)
$\angle_{\alpha}\text{O1}-\text{C2}=\text{C3}$	121.8 (14)	120.1		123.9(2)
$\angle_{\alpha}\text{C3}-\text{C4}-\text{C5}$	115.1 (15)	114.3		113.1(2)
$\angle_{\alpha}\text{O1}-\text{C2}-\text{C7}$	111.6 (23)	113.3		110.9(2)
$\angle_{\alpha}\text{C2}-\text{C3}-\text{O8}$	121.2 (15)	122.0		
$\angle_{\alpha}\text{C2}=\text{C3}-\text{C4}$	118.5 ^b	122.4		120.9(2)
$\angle_{\alpha}\text{C3}-\text{C4}=\text{O9}$	120.2 ^b	118.9		123.5(2)

^a $r_g / \text{\AA}$, $\angle_{\alpha}$, ()内は 3σ . ^b 従属パラメーター

【文献】(1) T. Egawa et al., *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2757. 亀山ら, 第 79 春季年会, 2D334(2001) 神戸. 亀山ら, 第 81 春季年会, 2D226(2002) 東京. 江川ら, 第 83 春季年会, 3J5-32(2003) 東京. 江川ら, 分子構造総合討論会, 3P060, 神戸(2002).

(2) SDBSWeb : <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (2002/7/3). (3) J. Burgess et al., *Acta Cryst.* **1996**, C52, 2917. (4) C. L. Norris et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2766.