

(上智大理工・北大院理*) ○久世信彦, 高田修一, 酒泉武志,
大橋修, 武島嗣英*, 江川徹*, 小中重弘*

【序】単環式モノテルペンの1つであるリモネンはオレンジ, レモンなどの柑橘類に含まれるほか, ミントや各種香辛料にも含まれる化合物である。この分子は(+)-リモネン(*d*-リモネン)と(-)-リモネン(*l*-リモネン)のエナンチオマーがあり, 前者はオレンジの香気成分, 後者はモミの木マツカサの香気成分であることが知られている。IR スペクトルの測定により, 様々な天然物からこの分子を同定するといった研究が数多くなされているが, 精密な分子構造に関する実験データはほとんどない。またリモネンのプロトン親和力の研究¹⁾で HF/6-31G(d)レベルの計算により, 分子の構造最適化が行われているが, それ以外の報告例はない。近年我々は(-)-carvone (*l*-carvone)²⁾など, モノテルペンの気相での分子構造を決定してきた。本研究ではその一環として(+)-リモネンの分子構造を気体電子線回折により決定した。

【実験】試料は市販(純度 99%)のものを使用した。回折写真は北大の装置を用い, 試料温度約 352 K, 電子線の加速電圧 37 kV, 写真乾板の露出時間約 90 秒の条件で 4 枚撮影した。電子線のビーム電流は 1.6 μ A で, その波長は CS₂ の回折像より決定した。回折写真の光学濃度より変換した回折強度を 4 枚の乾板について平均して, 分子散乱強度 (Fig. 1 参照) を求めて解析に用いた。また液相での IR スペクトルを測定した。

【結果と考察】回折データの解析に先立ち, Gaussian98 プログラムを用いて DFT 計算(B3LYP /6-31G(d,p))と *ab initio* 計算(MP2/6-31G(d,p))でこの分子の構造最適化を行ったところ, 以前報告された構造(Fig. 2, Conformer 2)に加え, さらに2つの配座異性体を得られた。これらの配座異性体では 6 員環の構造はほぼ同じで, 6 員環と CH₂=C-CH₃ 基間の C-C 結合回りの内部回転角 (ϕ (C4C5C8C10))の値が大きく異なる。最も安定な配座異性体は Conformer 1 で, Conformer 2, 3 とのエネルギー差はそれぞれ 3.4, 1.6 kJ/mol となった。またこれら 3 つの安定構造に対して B3LYP/6-31G(d,p)レベルで振動計算を行い, 振動数の実測値を再現するようにスケーリングした力の定数を用いて平均振幅と短縮補正値を計算した。

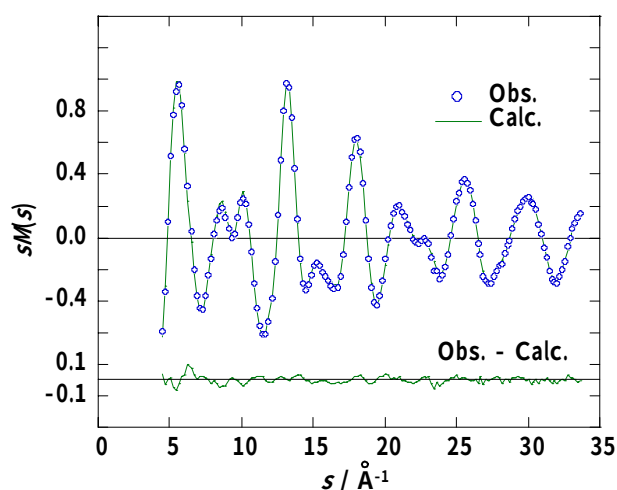


Fig. 1 Molecular Scattering Intensities of (+)-Limonene

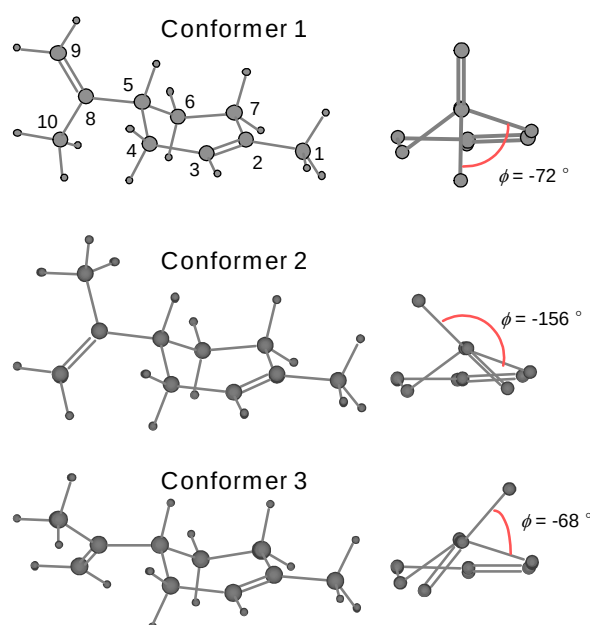


Fig. 2 Molecular Models of (+)-Limonene

回折データの解析を行う際に構造パラメーターに以下の仮定を設けた。(1)分子内の類似の結合距離、結合角の値の差は *ab initio* 計算値での差と等しくする。(2)配座間の対応する結合距離、結合角の値の差は *ab initio* 計算値での差と等しくする。(3)すべての二面角の値は *ab initio* 計算値に固定する。(4)気相中で 3 つの配座が存在する。以上の仮定をもとに結合距離を $r(\text{C-C})$, $r(\text{C=C})$, $r(\text{C-H})$ の 3 種, 結合角は $\angle\text{C2C3C4}$, $\angle\text{C3C4C5}$, $\angle\text{C4C5C8}$, $\angle\text{C5C8C10}$ の 4 つを選び, 分子散乱強度に対する最小二乗計算によってこれらの値を決定した。その際, 平均振幅と短縮補正の値は計算値に固定した。また今のところ回折データからは配座の存在比を精度よく決定できないため, *ab initio* 計算で得られたエネルギー差を用いて存在比を Conformer 1 : Conformer 2 : Conformer 3 = 53 : 16 : 31 に固定した。

分子散乱強度をフーリエ変換して得られた動径分布曲線を Fig. 3 に示す。また主要な原子対を各ピークの上に記した。3 Å 以降のピークについては, その原子間距離は赤線で示した。実験値と計算値との残差を見ると, 4 Å 付近がまだ十分にフィットできていない。このため, 構造パラメーターの選択, 配座の存在比に関する仮定, そして分子振動の平均振幅の値の信頼性などを考慮し, さらに解析を進める必要があると考えられる。

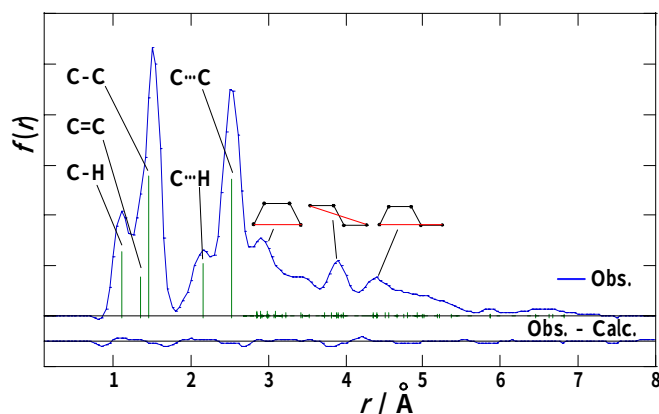


Fig. 3 Radial Distribution Curve of (+)-Limonene

解析で得られた主要な構造パラメーターの値を類似分子である (-)-carvone の値とともに示す。(-)-carvone では 6 員環の C7 はカルボニル炭素であり, C5 炭素に関して *l* 体となっている。両分子の構造パラメーターは $r(\text{C=C})$, $r(\text{C-H})$ 以外は誤差内で一致している。 $r(\text{C=C})$ の不一致は C7 炭素原子周りの構造の違いによるものと考えられる。また $r(\text{C-H})$ については系統誤差の影響を受けやすく, まだそれを考慮していないので検討の余地がある。

Table Principal Geometrical Parameters of (+)-Limonene (Conformer 1) and (-)-Carvone^a

	(+)-Limonene		(-)-Carvone ^b	
	GED	<i>ab initio</i>	GED	<i>ab initio</i>
$\langle r_g(\text{C-C}) \rangle^c$	1.523(2)	1.515	1.521(1)	1.510
$\langle r_g(\text{C=C}) \rangle^c$	1.342(4)	1.344	1.357(5)	1.346
$\langle r_g(\text{C-H}) \rangle^c$	1.115(4)	1.091	1.104(4)	1.090
$\angle_\alpha\text{C2C3C4}$	124.5(5)	124.1	123.6(6)	124.1
$\angle_\alpha\text{C3C4C5}$	113.1(10)	111.8	111.6 ^e	111.6
$\angle_\alpha\text{C4C5C8}$	108.1(20)	112.2	110.5(12)	112.7
$\angle_\alpha\text{C5C8C10}$	116.9(20)	117.9	119.7 ^e	118.1
$\phi(\text{C4C5C8C10})$	-72 ^d	-72 ^d	70 ^d	70

^a Bond lengths in angstrom and bond angles in degrees. Errors in parentheses are 3 times standard deviations. ^b Ref. 2. ^c Average value. ^d Fixed parameter. ^e Dependent parameter.

- 【参考論文】 1) M. T. Fernandez et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 1427 (1998).
 2) 江川他, 分子構造総合討論会, 3P060 神戸 (2002).