

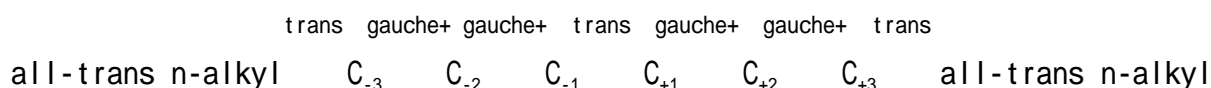
長鎖の n-alkane の安定な回転異性体

(自宅*) 鈴木 冲

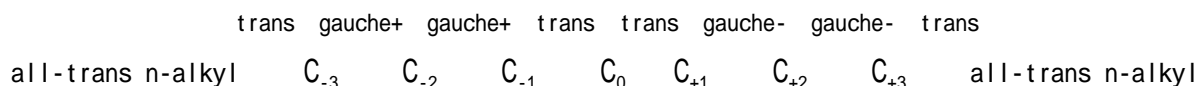
[緒言]長鎖の n-alkane では all-trans form の回転異性体より折り畳まれた形の、いわゆる folded form のものの方がより安定であるといわれている。¹⁾ もしそうであるなら、どのような折り畳まれた方の回転異性体がどれだけ all-trans form のものより安定あるのか、大変興味もたれる。本研究では n-octane から n-dodecane までの n-alkane のいくつかの安定な回転異性体の全エネルギーを量子化学的 ab initio 計算から求め、all-trans form との差を較べることによって、この問題を解くことを試みた。

[計算方法]安定な回転異性体の geometry は MP2 を含めた計算によって決めた。ここで取り扱う n-alkane では動かすべき変数の数が余りにも多く、一度に行うのは不可能に近い。したがって、分子を二つまたは三つの部分に分け、一つの部分を最適化し、つぎに残りの部分を最適化するという操作を繰り返す方法で行った。計算に使用した基底関数系は 6-311G(2d,2p) である。全エネルギーは零点エネルギーを計算して補正する。これらすべての計算は Gaussian03 を使用して行った。

[予備的考察]過去数年に亙って n-butane から n-heptane までの安定な回転異性体の全エネルギーを計算してきた経験²⁾から大雑把にいうと、gauche kink の数が多ければ多いほどエネルギーは高くなる。したがって、その数が最小で、かつ両端の n-alkyl 基がすべて trans で互いに適当に接近している conformation に限定される。そのような conformation として、下の二つが考えられる。



Conformation I

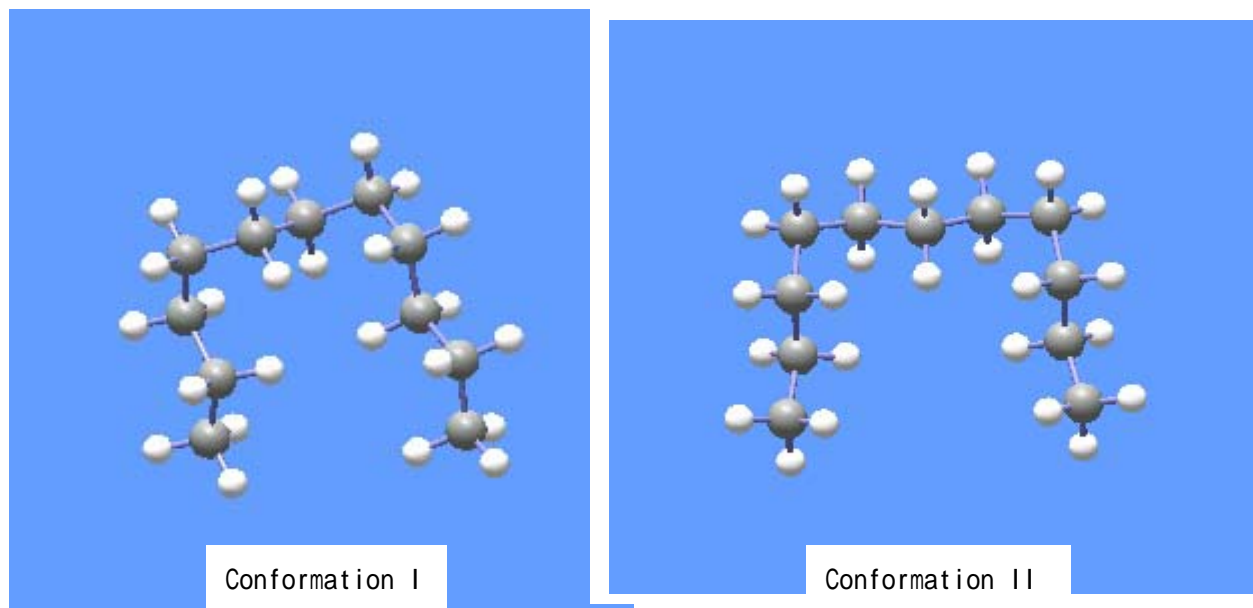


Conformation II

ここで gauche+ は時計回りに、gauche- は反時計回りに約 60° の二面角を表わしてい

* 〒193-0942 東京都八王子市櫛田町 507-18. E-mail address: suzu_chuu@nifty.com

る。具体的に n-undecane ($C_{11}H_{24}$) の例を示すと、次のような conformation になる。



過去の計算結果から gauche kink が二つ連続した回転異性体は all-trans のものより 0.8 kcal/mol ほど全エネルギーが高くなることわかっている²⁾ので、二つ連続した gauche kink を二組もつ conformation I および II の全エネルギーは末端の n-alkyl 基が互いに遠くに離れている限り all-trans のものより 1.6 kcal/mol 高くなるはずである。したがって、stress なく末端の n-alkyl 基が適当に近づくことができ、これ以上のエネルギーを引力エネルギーとして獲得できれば all-trans の回転異性体より conformation I または II をもつ回転異性体の方の全エネルギーが低くなると予想される。

[計算結果]現時点では一部しか計算が終了していない。発表当日まとめて報告する。

[謝辞]長い n-alkane の安定な回転異性体の conformation に関して興味を惹き起して頂いた電通大 量子・物質工学科の仁木国雄講師に深く感謝する。

[文献]

¹⁾ K. Nikki and N. Nakagawa: *Org. Magn. Resonan.*, **21**, 552(1983) & K. Nikki: *Org. Magn. Resonan. Chem*, **28**, 385(1990).

²⁾ N. Suzuki, H. Tanaka and T. Sano: *Abstracts for 1st APACTC*, 010, Okazaki, Japan(May 14, 2004).