

# 1P055 ジオキサンヒドロパーオキシドの振動スペクトル

(産総研 爆発安全) 藤原英夫, 松永猛裕

1. ジオキサン(DOX)は強力な溶媒として広く用いられているが, 空気(酸素)との共存により容易に過酸化物を生成することが知られている。その過酸化物の危険性を把握するためにも分子構造, 分光学データが必要であるが, Derrico らによるクロロホルム中の赤外分光<sup>1)</sup>, Nord らによる X 線結晶構造解析<sup>2)</sup>の研究以外にはほとんど情報がない。また, ジオキサンヒドロパーオキシド(DOX-OOH)は酸素を含む 6 員環に OOH 基が結合した分子であり, 6 員環のいす型, ポート型, ねじれ型の 3 種類の環構造と OOH 基の内部回転により非常に多くの配座が考えられ分子構造学的に興味深い対象である。本研究では DOX-OOH の量子化学計算を行い, 安定配座を決定し, 計算の振動数と実測値の比較を行った。

2. まず DOX 環の作るいす型 1 種, ねじれ型 3 種, OOH 基の結合位置 2 種(axial, equatorial), 2 面角 OCOO の作る 3 配座 2 面角 COOH の作る 3 配座の計 72 配座について RHF/6-31G\*\* レベルで構造最適化を行い, その結果いす型について 12 個, ねじれ型 20 個, ポート型 3 個の安定配座を見出した。ねじれ型, ポート型については最も相対エネルギーが低い配座でも 3.37 kcal/mol いす型の最安定配座よりエネルギーが高かった。また, DOX ではねじれ型の相対エネルギーは 6.8 kcal/mol であるので, OOH 置換基の存在によりいす型とのエネルギー差が接近している。RHF 計算結果を考慮して, いす型の内比較的相対エネルギーの小さい 7 配座について密度汎関数法により B3LYP/6-31++G\*\* レベルで構造最適化と振動数の計算を行った。計算プログラムは GAUSSIAN03 を用いた。

3. 計算結果を表 1, 表 2 に示す。環構造はすべていす型である。二面角  $\phi_{\text{OCOO}}$ ,  $\phi_{\text{COOH}}$  によって分子内水素結合を形成する配座とフリーな OH 基を持つ配座に分かれる。表中のエネルギーの低い上位 3 配座と a<sub>1</sub>(60, 90), a<sub>1</sub>(60, -120)配座は分子内水素結合を形成している。6 員環の置換基は通常 equatorial 位のほうが安定であるが, この分子の場合は OH 基の配置の影響のほうが大きいと考えられる。最安定配座は RHF 計算では e<sub>1</sub>(60, -80)配座であったが, B3LYP 計算では a<sub>1</sub>(-60, 80)が最安定となり, しかも両

表 1 計算結果 RHF/6-31G\*\*

配座名	-OOH 基	OCOO (deg)	COOH (deg)	E (kcal/mol)
a <sub>1</sub> (-60, 80)	ax	-69.55	83.33	0.115
e <sub>1</sub> (60, -80)	eq	69.46	-84.38	0.000
e <sub>1</sub> (-60, 80)	eq	-62.34	83.99	0.940
a <sub>1</sub> (-60, -130)	ax	-65.38	-126.47	1.615
e <sub>1</sub> (60, 60)	eq	72.56	123.80	2.963
a <sub>1</sub> (180, 120)	ax	189.35	117.64	3.313
a <sub>1</sub> (180, -120)	ax	187.85	-119.14	3.128
e <sub>1</sub> (-60, -130)	eq	-65.98	-134.14	4.276
e <sub>1</sub> (180, -120)	eq	168.61	-116.55	4.410
a <sub>1</sub> (60, 90)	ax	65.82	95.19	4.627
a <sub>1</sub> (60, -120)	ax	70.75	-116.96	4.865
e <sub>1</sub> (180, 130)	eq	166.90	133.71	5.037

表 2 計算結果 B3LYP/6-31++G\*\*

配座名	-OOH 基	OCOO (deg)	COOH (deg)	E (kcal/mol)
a <sub>1</sub> (-60, 80)	ax	-69.67	78.64	0.000
e <sub>1</sub> (60, -80)	eq	71.85	-84.48	0.018
e <sub>1</sub> (-60, 80)	eq	-65.89	85.76	1.000
a <sub>1</sub> (-60, -130)	ax	-66.11	-131.68	1.216
e <sub>1</sub> (60, 60)	eq	74.60	128.25	2.321
a <sub>1</sub> (180, 120)	ax	186.70	119.35	2.999
a <sub>1</sub> (180, -120)	ax	187.04	-120.14	3.060

配座のエネルギー差は 0.018 kcal/mol と非常に接近している。両配座は共存している可能性が大きい。(図 1)

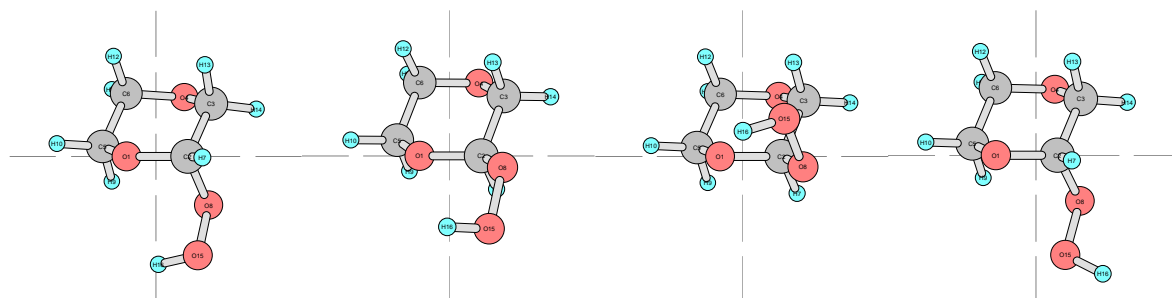


図 1 a\_(-60,80)配座 e\_(60,-80)配座 e\_(-60, 80)配座 a\_(-60,-130)配座

4. 図 2 に実測と計算の赤外スペクトルの比較を示す。実測値は文献 1 のクロロホルム中のスペクトルであり、一部 DOX-OOH の劣化物も含んでいる。計算値は B3LYP/6-31++G\*\* レベルの振動数計算により得られたスペクトルの横軸を 0.95 倍したものである。相対エネルギーの小さい 4 配座についてのみ示したが、単一の配座のみではどれも実測を再現できない。B3LYP 計算の相対エネルギーから室温でのボルツマン分布を仮定して、 $a_(-60,80) : e_(60,-80) : e_(-60,80) : a_(-60,-130) = 44 : 43 : 8 : 5$  の割合でスペクトルを混合したところ、実測をよく再現している。X 線結晶構造解析によると DOX-OOH は分子内ではなく分子間水素結合を形成していると報告されているが<sup>2)</sup>、量子化学計算の相対エネルギーから、また分光的にも気相あるいは希薄溶液中では  $a_(-60,80)$  や  $e_(60,-80)$  配座のような分子内水素結合を形成した構造がほとんどであるといえる。ただしどちらの配座が実際に最安定であるかは低温でのスペクトルを測定しなければ断言できない。

< 文献 >

- 1) E. M. Derrico, H. Bush, P. M. Finnegan, *J. Chromatography*, **461**, 35(1989).
- 2) A. G. Nord, B. Lindberg, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1175(1973).

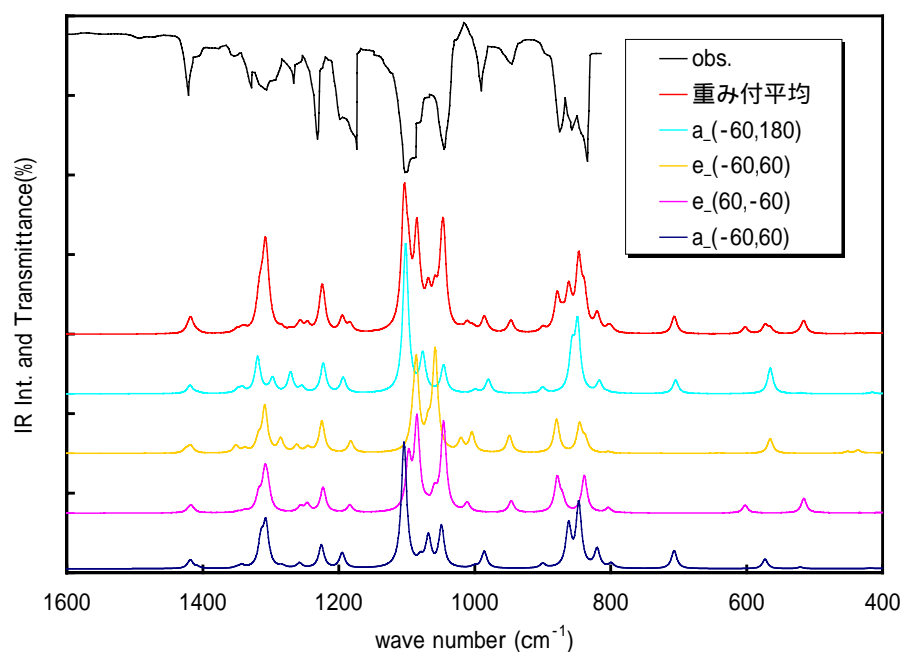


図 2 実測と計算( $\times 0.95$ )の赤外スペクトルの比較