

共鳴構造を利用したチオカルボン酸及びチオリン酸構造異性体の安定性の解析

(京大工¹・京大院工²・京大福井センター³) ○武本 尚輝¹・中谷 佳萌²・佐藤 啓文^{2,3}・東 雅大²

Stability Analysis of Structural Isomers of Thiocarboxylic Acid and Thiophosphoric Acid Utilizing Resonance Structure (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University*) ○Naoki Takemoto,¹ Kaho Nakatani,² Hirofumi Sato,^{2,3} Masahiro Higashi²

The stability of structural isomers in prototropy, such as keto-enol tautomerism, is known to be affected by the surrounding environment, including substituents and solvents. However, it is often difficult to predict its stable structure. In this study, the stabilities of thiocarboxylic acid, $\text{RC}(=\text{O})\text{SH} \rightleftharpoons \text{RC}(=\text{S})\text{OH}$, and thiophosphoric acid, $\text{R}_2\text{P}(=\text{O})\text{SH} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{P}(=\text{S})\text{OH}$ were analyzed by using quantum chemical calculations. As quantum chemical methods, accurate molecular orbital methods such as CCSD(T) and density functional theory such as B3LYP were used. It was found that the more stable states are $\text{RC}(=\text{O})\text{SH}$ and $\text{R}_2\text{P}(=\text{S})\text{OH}$, respectively, for all the methods. This indicates that the stability depends on the central atom. To investigate the origin of the difference, we analyzed electronic structures of these structural isomers by using our recently developed method that can calculate the weights of resonance structures¹. In this method, the weights of determinants consisting of atomic orbitals, corresponding to resonance structures, can be obtained from the density matrix and overlap matrix obtained from molecular orbital theory. It was demonstrated that the weight of the resonance structure differs depending on the central atom, suggesting a relationship between the stability and the resonance structure.

Keywords: *Quantum Chemical Calculation; Structural Isomers; Resonance Structure*

ケト・エノール互変異性に代表されるプロトン互変異性における構造異性体の安定性は、置換基や溶媒など周囲の影響を受けることが知られている。しかし、その安定構造を予測することは困難なことも多い。本研究では、量子化学計算手法を用いて、チオカルボン酸の構造異性体 $\text{RC}(=\text{O})\text{SH} \rightleftharpoons \text{RC}(=\text{S})\text{OH}$ およびチオリン酸の構造異性体 $\text{R}_2\text{P}(=\text{O})\text{SH} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{P}(=\text{S})\text{OH}$ の安定性を解析した。量子化学計算手法として、CCSD(T)などの高精度分子軌道法や B3LYP などの密度汎関数理論を用いたが、全ての計算手法でそれぞれ $\text{RC}(=\text{O})\text{SH}$ と $\text{R}_2\text{P}(=\text{S})\text{OH}$ が安定となることが分かった。これは、中心原子の違いにより安定性が大きく異なることを示している。また、置換基 R を変えることで構造異性体間のエネルギー差が大きく変化することも明らかになった。この安定構造の差の起源を調べるために、我々の研究室で近年開発した共鳴構造の重みを計算可能な手法¹を用いて各状態を解析した。この手法では、分子軌道理論で得られた密度行列と重なり行列を用いて、共鳴構造に対応する原子軌道から構成される行列式の重みを求めることが可能である。解析の結果、チオカルボン酸とチオリン酸で共鳴構造の重みが大きく異なり、安定性との関連が示唆された。

1) K. Nakatani, M. Higashi, R. Fukuda, H. Sato, *J. Comput. Chem.* **2021**, *42*, 1662.