

気体電子回折による *n*-ブチルアルデヒドオキシムの分子内部回転ポテンシャル

(上智大院理工*, 静岡大理**) ○久世信彦*, 中島明那*, 金田典子*, 武藤里美*, 高橋幸徳*, 酒泉武志*, 大橋修*, 飯島欣哉**

【序】

n-ブチルアルデヒドオキシム(CH₃CH₂CH₂CH=NOH)は C=N 二重結合に関して(*E*)型異性体と(*Z*)型異性体が存在し, さらに2つの C-C 単結合まわりの分子内部回転により様々な立体配座が考えられる。我々はこれまでマイクロ波分光法(MW)により, (*E*)型と(*Z*)型異性体でそれぞれ2つの構造異性体を観測し, そのうち3つの分子定数を決定した[1,2]。一方(*Z*)型異性体に関しては気体電子回折(GED)のデータが観測されており, その解析により Z-1と Z-4(図1参照)が存在することが報告されている[3]。さらに回転定数と回折データの併用解析を試みたが, データフィットの向上には至らなかった。これはデータ解析に小振幅振動モデルを採用していることに問題があると考えられる。そこで本研究では C-C 結合まわりの2次元大振幅振動(2DLA)を考慮し, 回折データから分子内部回転ポテンシャルを決定することを試みた。

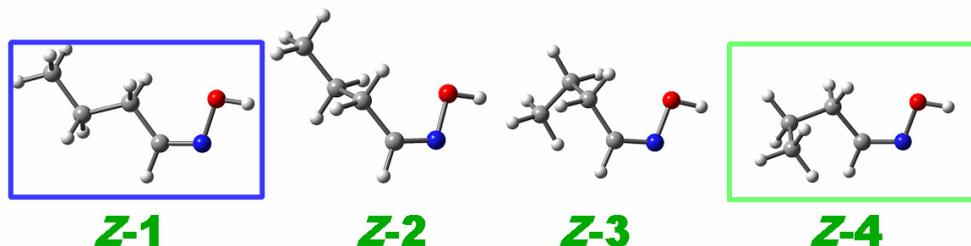


図1 (*Z*)型 *n*-ブチルアルデヒドオキシムの構造モデル

【実験と解析】

試料は *n*-ブチルアルデヒドと塩酸ヒドロキシルアミンから合成し, 精製して実験に使用した。気体電子回折データは以前静岡大学で測定されたものを再解析した。回折写真の撮影は加速電圧 40 kV のもと, 332 K の試料温度で2種のノズル距離を用いて行った。観測した回折パターンから得られた分子散乱強度を図2に示す。解析はこの分子散乱強度に対する最小二乗解析により行った。IR スペクトルの解析から得られた力の定数の値を用いて, 振動の平均振幅・短縮補正項, 回転定数の調和振動補正の計算を行った。

n-ブチルアルデヒドオキシムの二面角 ϕ_1 , ϕ_2 (図3)に関するポテンシャル曲面を HF/6-31G(d,p) 計算で求め, この結果を参考にして, 解析に用いるポテンシャル関数を仮定した。2次元大振幅振動を考慮したデータ解析では二面角 ϕ_1 , ϕ_2 の値をそれぞれ 30° づつ変化させた構造モデルを計 144 個設定した。

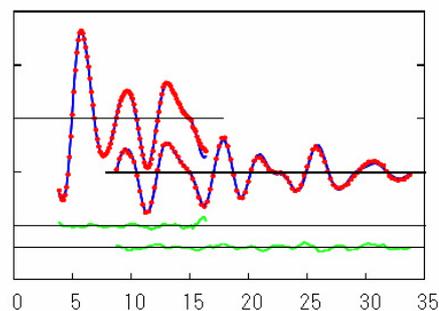


図2 分子散乱強度

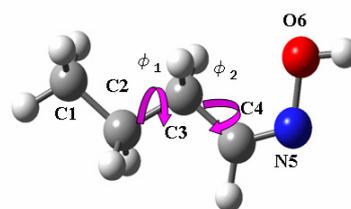


図3 原子の番号付け

【結果と考察】

C-C 単結合まわりの 2 次元ポテンシャル関数

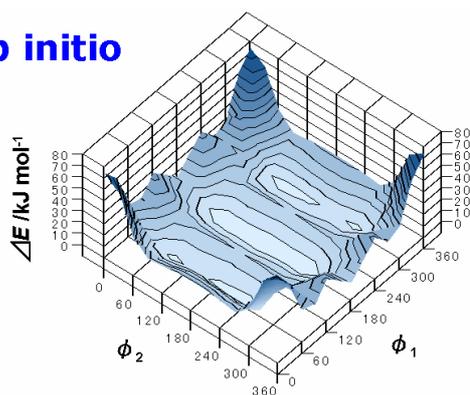
$$V = \frac{V_1}{2}(1 - \cos\theta_1) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\theta_1) + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\theta_1) \\ + \frac{V_1'}{2}(1 - \cos\theta_2) + \frac{V_2'}{2}(1 - \cos 2\theta_2) \\ (\theta = \phi - 180^\circ)$$

のパラメーターを表 1 のように決定した。

そのときのポテンシャル曲面が図 4 である。

また気体電子回折のデータ解析結果を表 2 と図 5 に示す。表 2 に回折データと回転定数の併用解析(GED+MW)と、2 次元大振幅振動による解析結果(GED(2DLA))をまとめた。R-factor の値より、2 次元大振幅振動による解析結果が実験値をより再現していることがわかる。このことは動径分布関数の 3-5 Å の領域の残差が小さくなっていることでも分かる。

ab initio



GED

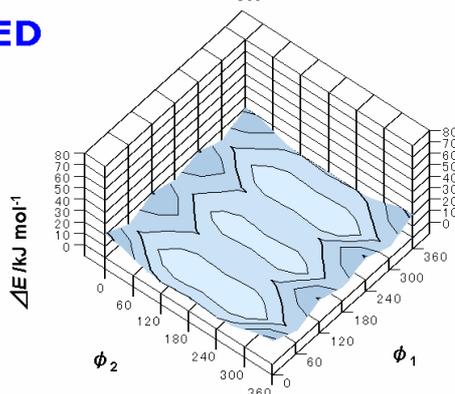


図 4 ポテンシャル曲面
(上:HF/6-31G(d,p)計算, 下:GED(2DLA))

【参考文献】

- [1] N. Kuze, E. Suzuki, M. Siratani, T. Amako, T. Okuda, G. Kondo, T. Kuriyama, M. Matsubayashi, T. Sakaizumi, and O. Ohashi, *J. Mol. Spectrosc.*, **191**, 1(1998).
- [2] 尼子, 松林, 真鍋, 米森, 二宗, 久世, 酒泉, 大橋, 日本化学会第 83 春季年会(2003), 3J5-33.
- [3] N. Kuze, T. Okuda, K. Tateishi, R. Suzuki, Y. Takahashi, S. Muto, T. Sakaizumi, O. Ohashi, and K. Iijima *19th Austin Symposium on Molecular Structure* (Austin, Texas, USA; February-March 2002).

Table 1 Potential parameters (kJ/mol)

	obs.	calc.
V_1	-0.57 (243)	10.89
V_2	-1.71 (172)	-5.82
V_3	8.83 (194)	15.97
V_1'	10.43 (269)	15.82
V_2'	-4.51 (151)	-8.22

(): 3σ

Table 2 Structural parameters of *n*-butylaldehyde oxime^{a)}

	GED+MW (Z-4)		GED(2DLA)	
	ref ^{b)}		this work	
$r_g(\text{C1-C2})$	1.540	(9)	1.535	(8)
$r_g(\text{C2-C3})$	1.543	(9)	1.538	(8)
$r_g(\text{C3-C4})$	1.497	(17)	1.502	(8)
$r_g(\text{C4=N5})$	1.270	(5)	1.269	(12)
$r_g(\text{N5-O6})$	1.408	(6)	1.405	(14)
$r_g(\text{C1-H7})$	1.101	(5)	1.098	(9)
$\angle_o\text{C1C2C3}$	112.4	(11)	113.4	(8)
$\angle_o\text{C2C3C4}$	113.6	(9)	112.5	(9)
$\angle_o\text{C3C4N5}$	126.5	(13)	125.6	(2)
$\angle_o\text{C4N5O6}$	113.0	(12)	113.4	(2)
ϕ_1	64	(1)	-	
ϕ_2	-164	(1)	-	
$\phi_{\text{CCNO}}(\text{fix})$	0		0	
$\phi_{\text{CNOH}}(\text{fix})$	180		180	
$X(\%)^c$	91	(12)	-	
R-factor	0.088		0.066	

a) r : Å, \angle : °, ϕ : °, (): 1σ b) Kaneda (2005)

c) Population of Z-4 conformer.

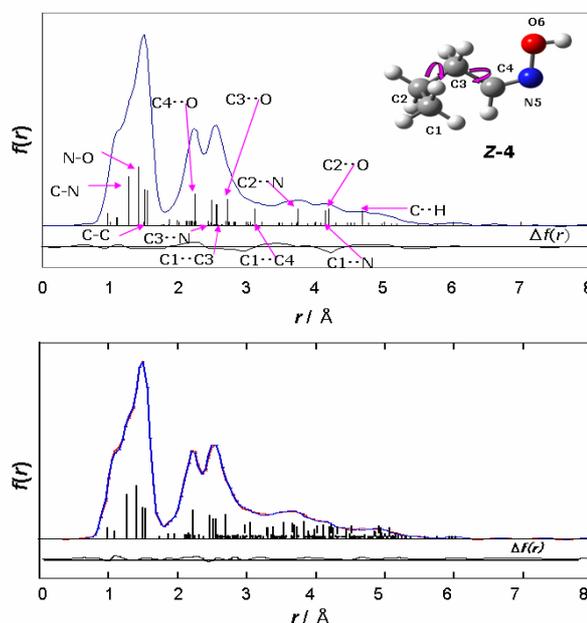


図 5 動径分布曲線
(上:併用解析, 下:2次元大振幅振動解析)