

## 1 - ブタノールのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大<sup>1</sup>・総研大<sup>2</sup>) 宇津山太吾<sup>1</sup>・田中雄悟<sup>1</sup>・川嶋良章<sup>1</sup>・廣田榮治<sup>2</sup>

【序】1 - ブタノール[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH](図 1)には C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 軸回りに関して *trans*(*t*)型と *gauche*(*g*)型、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 軸・C<sub>1</sub>-OH 軸回りにそれぞれ *gauche* 型 *g*(1)型、*g*(2)型と *trans*(*t*)型の安定な配座が存在する。これらの配座の組み合わせの中から等価な構造を排除すると、14 個の安定な回転異性体の存在が予想される。今回、1 - ブタノールの安定な配座と分子の内部運動に関する詳細な知見を得ることを目的とし、フーリエ変換マイクロ波分光法を用いて 1 - ブタノールの回転スペクトルを測定し、実験結果と分子軌道計算の結果とを比較した。

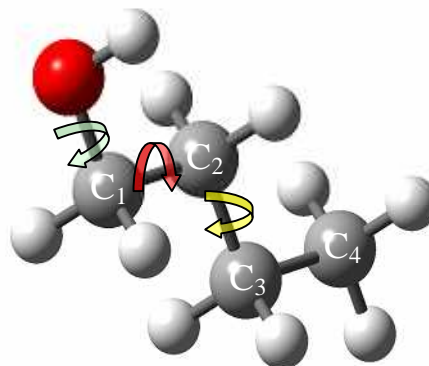


Fig. 1 Molecular structure of 1-butanol

【実験】市販の 1 - ブタノールをステンレス製の液溜めに入れ、これを分子線噴射ノズルの手前に連結して、背圧 3.0 atm の Ar で真空チャンバー内に分子線として噴射した。リボンヒーターで液溜めの温度を 33 ~ 38 に保ちながら測定した。7 ~ 25 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算しながら掃引した。精密測定の際は背圧 1.0 ~ 3.0 atm、積算回数を 50 ~ 1000 回とした。<sup>13</sup>C 同位体種は天然存在下で測定した。

【結果】測定周波数領域に測定された吸収線の 17.5 ~ 18.5 GHz に現れた 2 組の *a* 型遷移( $J=4-3$ )を手がかりに 2<sub>1</sub>-1<sub>3</sub>、3<sub>2</sub>-2<sub>4</sub>、5<sub>4</sub>-4<sub>2</sub> の *a* 型遷移を帰属し、*b* 型遷移と *c* 型遷移を帰属した。さらに 15.1 ~ 15.7 GHz に現れたもう 1 組の *a* 型遷移( $J=4-3$ )を手がかりに 2<sub>1</sub>-1<sub>3</sub>、3<sub>2</sub>-2<sub>4</sub>、5<sub>4</sub>-4<sub>2</sub> の *a* 型遷移を帰属した。この 3 種類のスペクトルにおいて強度の強い順に *t-g-t* 型、*t-g-g*<sub>1</sub> 型、*t-t-g* 型の回転異性体として帰属した(図 2)。*t-g-t* 型では *a* 型遷移 18 本、*b* 型遷移を 12 本、*c* 型遷移を 10 本帰属した。*t-g-g*<sub>1</sub> 型では *a* 型、*b* 型、*c* 型遷移はそれぞれ 16 本、8 本、4 本帰属し *t-t-g* 型では *a* 型遷移を帰属したが、*b* 型、*c* 型遷移に関しては強度が弱く見出していない。

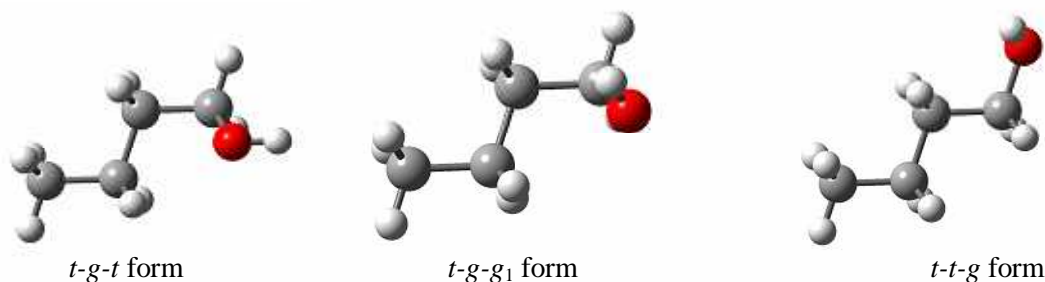


Fig. 2 Three assigned rotational conformers of 1-butanol

*t-g-t* 型のほとんど全ての *b* 型遷移、*c* 型遷移は二重線(図 3)として観測されている。

*ab initio* MO 計算を MP2/6-31++G(d,p)レベルで行い、それぞれのエネルギーは *t-g-t* 型:  $0.0 \text{ cm}^{-1}$ , *t-t-g* 型:  $66.5 \text{ cm}^{-1}$ , *t-g-g\_1* 型:  $101.3 \text{ cm}^{-1}$ であった。MO 計算から得られた回転定数と双極子モーメント値を表 1 に示した。回転定数の実験値は MO 法による推定値と良く対応している。

*t-g-t* 型と *t-t-g* 型に関しては  $^{13}\text{C}$  同位体種の回転スペクトルを検出帰属した。

また、*ab initio* MO 計算によるとエネルギー的に 2 番目に安定な構造として *g-g\_2-t* 型  $61 \text{ cm}^{-1}$  が存在すると予測されている。現在、残された未帰属線の中に *g-g\_2-t* 型他の構造が存在しているか検討中である。

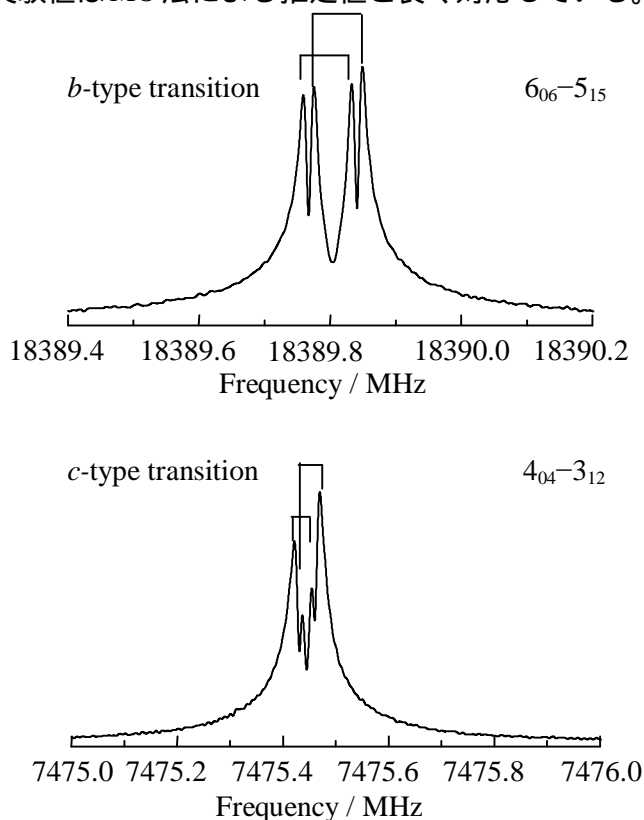


Fig. 3 Observed *b*-type and *c*-type transitions of the *t-g-t* form of 1-butanol

Table I Rotational constants of the three assigned rotational conformers for 1-butanol and comparison with the results of *ab initio* MO calculations

Experimental		<i>t-g-t</i> form	<i>t-g-g<sub>1</sub></i> form	<i>t-t-g</i> form
A	/MHz	12467.552 (16)	12304.971 (13)	18460 (48)
B	/MHz	2371.5240 (54)	2330.5838 (30)	1978.3898 (27)
C	/MHz	2189.5083 (47)	2146.2506 (29)	1874.1356 (28)
<i>ab initio</i> calculation				
A	/MHz	12486.9	12324.0	18519.8
B	/MHz	2393.5	2349.3	1964.8
C	/MHz	2201.9	2181.3	1865.7
$\mu_a$	/D	0.9694	0.7795	-1.6888
$\mu_b$	/D	1.1162	1.2986	-0.1171
$\mu_c$	/D	0.9804	-1.0897	1.2085