

## 1,4 ペンタジエンのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大\*・総研大\*\*)○渡邊僚\*・川嶋良章\*・廣田榮治\*\*

【序】2重結合を含む分子の構造は立体化学にとり重要で興味深い。アシル基を含む場合の例として1-ブテンがあり、この分子は *cis* 型および *skew* 型回転異性体として存在している。今回取り上げた1,4 ペンタジエンには三個の安定な回転異性体 *cis-skew*, *skew-skew*, *skew-skew'* (Fig.1)の存在が予想される。既に電子線回折<sup>1)</sup>やマイクロ波分光による研究<sup>2)</sup>が行われており、電子線回折では、予想通り3種類の回転異性体が検出されているが、マイクロ波分光では *cis-skew* 型のスペクトルのみが帰属されている。今回フーリエ変換マイクロ波分光法を用い、残されている2個の回転異性体を検出し、得られる分子構造定数を分子軌道計算の結果と比較することを目的とした。

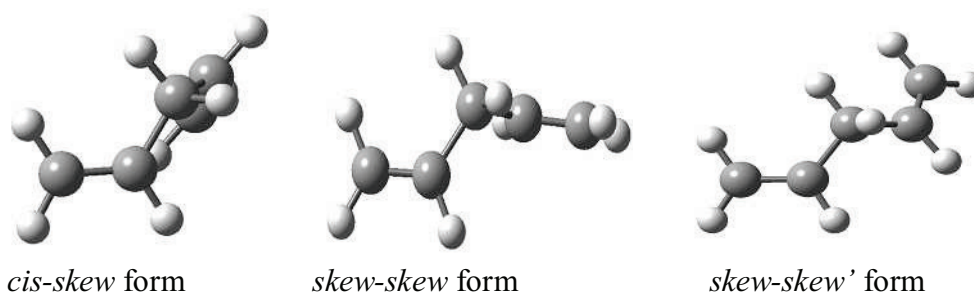


Fig.1 three assigned rotational conformers of 1,4-pentadiene

【実験】市販の1,4 ペンタジエンの試料をアルゴンで0.5%に希釈し、背圧1.0~1.5atmで分子線噴出ノズルから真空チャンバー内に導入し測定を行った。6~25 GHzの周波数領域を0.25 MHzごとに20回積算した。

【結果】測定周波数領域に観測した多数の吸収線から、*cis-skew*型の*b*型遷移を除き、残った吸収線の中から17.7 GHz近辺に*b*型*Q*枝遷移、 $J, K_a = 1 \leftarrow J, K_a = 0$ を新たに見出し、これを手がかりに*R*型遷移を検出して、総計17本の回転スペクトルを帰属した。これらの遷移周波数から回転定数を決定し、観測された遷移が*skew-skew*型のものであることを確認した。*cis-skew*型、*skew-skew*型共に*b*型遷移のみが測定された。未帰属線の中に*skew-skew'*型の回転線があるものと思われ、帰属を進めている。*ab initio* MO計算をMP2/6-311++G(d,p)レベルで行った。最も安定な回転異性体は*skew-skew*型で、次いで*cis-skew*型が $187\text{cm}^{-1}$ 、*skew-skew'*型が $222\text{cm}^{-1}$ それぞれより高い位置にあることが計算された。なお統計的の重率は1:2:1である。

MO計算で得られた回転定数と双極子モーメントの値をTable 1に示した。*cis-skew*型から $\text{CH}_2-\text{CH}$ 結合軸の回りに内部回転角 $\alpha$ を5度ずつ変化させたときの相対的なエネルギーの値を縦軸にとり、Fig. 2に図示した。今回帰属した*skew-skew*型は*ab initio*計算から*b*軸方向

の双極子モーメント  $\mu_b$  の値が 0.12 D と予想されており、17 本の *b* 型遷移が測定されている。一方、*skew-skew'* 型の  $\mu_b$  と  $\mu_c$  の値はそれぞれ 0.25D と 0.10D と予想されるが、*b* 型および *c* 型遷移を見出していない。現在、*skew-skew'* 型の測定と計算を検討している。

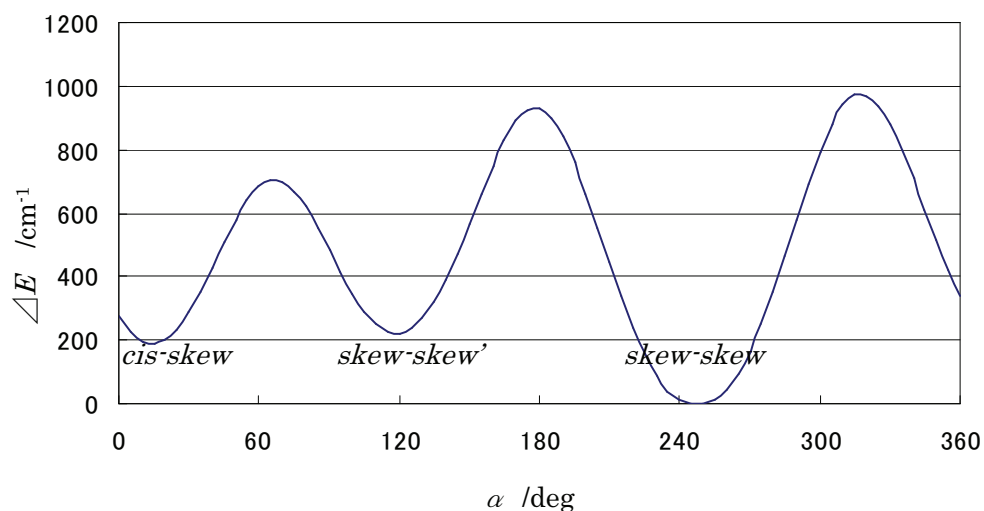


Fig 2. Potential energy versus the internal rotation angle.

Table 1. Observed rotational constants of 1,4-pentadiene, compared with those calculated by an *ab initio* MO method

Experimental	<i>cis-skew</i> form	<i>skew-skew</i> form	<i>skew-skew'</i> form
<i>A</i> /MHz	11064.0188 (16)	19948.268(12)	—
<i>B</i> /MHz	3154.6678(67)	2351.8644(96)	—
<i>C</i> /MHz	2683.3633(59)	2332.6633(93)	—
<i>N</i> ( <i>a</i> -type)	—	—	—
<i>N</i> ( <i>b</i> -type)	23	17	—
<i>N</i> ( <i>c</i> -type)	—	—	—
<i>ab initio</i> calculation			
<i>A</i> /MHz	10776.28	19157.09	13623.71
<i>B</i> /MHz	3199.04	2372.65	2610.20
<i>C</i> /MHz	2709.10	2355.58	2470.41
$\mu_a$ /D	0.035	0	0
$\mu_b$ /D	0.364	0.124	-0.253
$\mu_c$ /D	0.016	0	-0.105
$\Delta E$ /cm <sup>-1</sup>	187	0	222

【参考文献】

<sup>1</sup>B. W. McClelland and K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**,109,7304

<sup>2</sup>E. Hirota, T. Shigemune, J. Matsumoto, and K. Murakami, unpublished.