

気体電子回折とマイクロ波分光による 2-phenylethanol の分子構造解析

(上智大院理工*, 北大院理**) 関塚紘子*, 久世信彦*, 砂川美佳**,
竹内 浩**, 小中重弘**

【序】薔薇の主要香気成分である 2-フェニルエタノール(Figure 1) は、神経分泌ホルモンの 2-フェニルエチルアミンの酸素類似体であり、構造的に他の神経化学物質である多数のアミンに関連する化合物である。2-フェニルエタノールは *ab initio* 計算で、側鎖にある主要な 3 つの二面角(τ_1 , τ_2 , τ_3)により 5 種の安定な配座異性体が存在することが予想されている(Figure 2)。一方シュタルク変調フリージェットマイクロ波分光の研究¹⁾によって、2 つの配座異性体について振動基底状態の回転定数が決定されており、それらはそれぞれ conformer 1 と conformer 5 に同定されている。そこで本研究では、気体電子回折データ、マイクロ波分光の研究¹⁾によって得られた回転定数、そして *ab initio* 計算結果から得られたパラメータを併用した解析を行うことにより、配座異性体の詳細な構造パラメータとエネルギー差を決定し、側鎖の影響でベンゼン環がどのような歪みを生じるか、また各配座異性体の相対的安定性を調べることを目的とした。

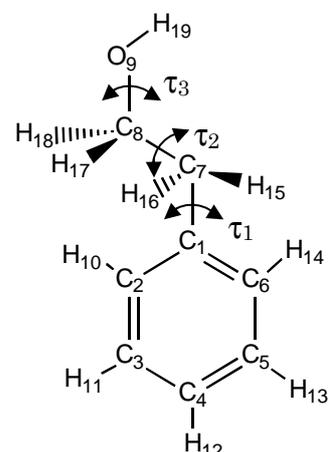


Fig.1 2-Phenylethanol

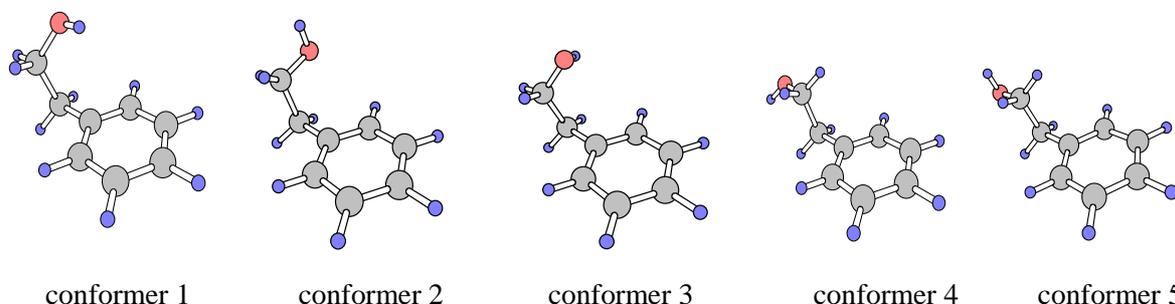


Fig.2 2-Phenylethanol の 5 種の配座異性体

【実験と解析】気体電子回折データは以前に北海道大学で測定したデータ²⁾を用いた。解説写真の撮影は加速電圧 37.3 kV のもと、400 K の試料温度で行った。観測した回折パターンから得られた分子散乱強度を Figure 3 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。類似した構造パラメータを多く持つ分子では、回折データから全ての構造パラメータの値を独立に決定するのは困難である。そのため、結合距離、結合角、二面角をそれぞれグループ分けし、基準パラメータの値に応じて他パラメータが決定できるようにした。また側鎖の影響によるベンゼン環の歪みを実験から求めるため、ベンゼン環の対称性を D_{6h} から C_s と仮定し、ベンゼン環内の結合角を最小二乗法により求められるようにプログラムを作成した。併用解析を行うため、振動基底状態における回転定数 B_0 に調和振動補正

を行い零点平均振動構造における回転定数 B_z に変換した。量子化学計算から求めた二次の力の定数の値を用いて、振動の平均振幅・短縮補正項の計算を行った。それぞれの回転定数の値を Table 1 に示す。

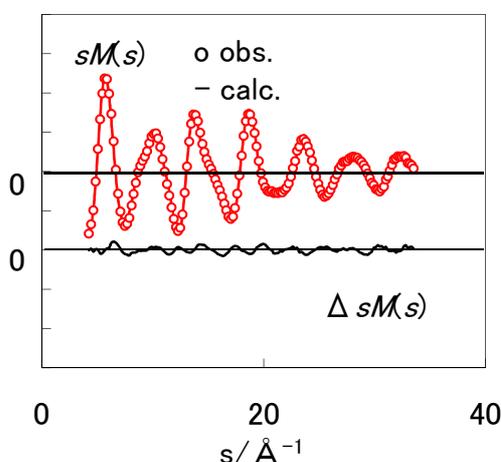


Fig.3 分子散乱強度曲線

Table 1 回転定数の値

	conformer 1	conformer 5
A_0/MHz	3338.01076(99)	4433.0492(47)
B_0/MHz	1083.49102(85)	855.4396(25)
C_0/MHz	958.89987(92)	765.6247(28)
A_z/MHz	3343.84(58)	4443.4(10)
B_z/MHz	1083.273(22)	855.268(17)
C_z/MHz	958.765(13)	765.833(21)

【結果と考察】解析の結果得られた conformer1 の構造パラメータの計算結果を Table 2 に、動径分布曲線を Figure 4 に示す。本研究では異性体の存在比を conformer 1:conformer 5=93:7 に固定して解析をした。精度の高いマイクロ波分光の回転定数と回折データを併用することにより、以前の研究²⁾より多くの構造パラメータを最小二乗法により決定できるようになった。しかし、最小二乗計算における残差二乗和が十分に小さくなっていない。今後はこれを小さくすること、配座異性体の存在比を実験的に決定することを試みる。また、マイクロ波分光によって得られた 2-フェニルタノールの重水素化物の回転定数も併用解析に利用し、それぞれの回転定数の適切な重みづけを検討する。

Table 2

conformer 1 の構造パラメータ^(a)

$r_g(\text{C1-C2})$	1.408(2)
$r_g(\text{C1-C7})$	1.507(4)
$r_g(\text{C8-O9})$	1.416(5)
$r_g(\text{C2-H10})$	1.113(9)
$\angle_a \text{C1-C2-C3}$	121.0(1)
$\angle_a \text{C2-C1-C7}$	127.0(20)
$\angle_a \text{C1-C7-C8}$	111.8(3)
$\angle_a \text{C7-C8-O9}$	114.3(4)
$\varphi(\text{C1-C7-C8-O9})$	61(1)

^a $r_g/\text{Å}$, $\angle_z/^\circ$, $\varphi/^\circ$. Error limits are 3σ

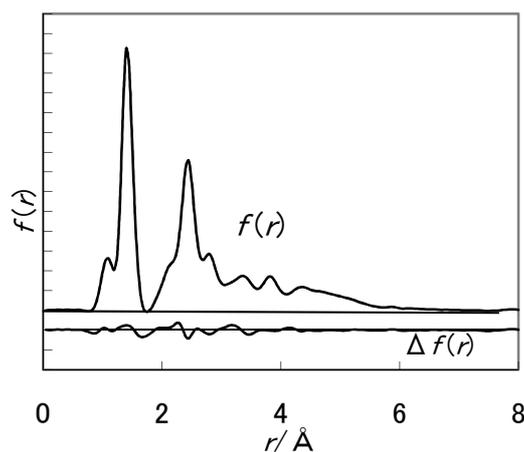


Fig.4 動径分布曲線

1) R. D. Brown and P.D. Godfrey., *J. Phys. Chem. A.*, **104**,5742 (2000)

2) 砂川 美佳, 卒業論文 (2002)