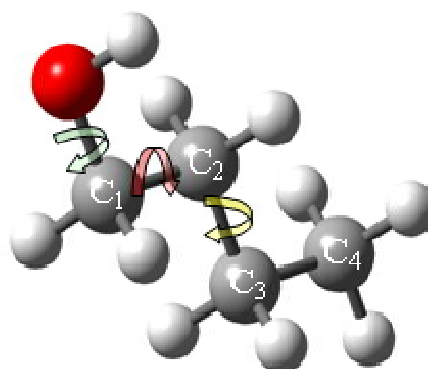


***n*-ブチルアルコールのフーリエ変換マイクロ波スペクトル(第2報)**(神奈川工大¹・総研大²) 宇津山太吾¹・川嶋良章¹・廣田榮治²

【序】*n*-ブチルアルコール[CH₃(CH₂)₂CH₂OH] (図1)には、C2-C3軸に関して *trans* と *gauche*、C1-C2軸、C1-OH軸に関してそれぞれ *gauche* (*g*, *g'*) と *trans* (*t*) 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除くと、14個の安定な回転異性体の存在が予想される。われわれは、14種類中6組の回転異性体 (*T-g-t*, *G-t-g*, *T-t-t*, *T-g-g*, *T-g-g'*, *T-t-g*) を検出した¹⁾。一方1994年、大野らは赤外分光法により振動スペクトル解析を行い、14種類中以下の7組: *T-g-t*, *G-g'-t*, *T-t-t*, *T-g-g*,

図1 *n*-ブチルアルコールの分子構造

T-g-g', *T-t-g*, *G-t-t*の回転異性体を帰属した²⁾。マイクロ波分光により帰属された6種類のうち、*G-t-g* は赤外分光では検出されておらず、他方赤外分光で報告されている *G-t-t* と *G-g'-t* はマイクロ波分光では見出されていない。今回、*G-g'-t* 型など振動スペクトルで帰属されているがマイクロ波で見出されていない回転異性体の検出、同位体置換種の測定、分子の安定配座および分子構造に関するより詳細な知見の取得を目的とした。

【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、分子線噴射ノズルの上流側に連結して押圧1.0~3.0 atmで、試料を真空チャンバー内に分子線として噴射した。キャリアーガスにはNeあるいはArを使用した。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。精密測定には積算回数を50~10000回とした。

【結果と考察】測定された吸収線の16.5~17.5 GHzに現れた1組の*a*型遷移($J=3\leftarrow 2$)を手がかりに $J=2\leftarrow 1$ 、 $4\leftarrow 3$ の*a*型遷移を帰属し、*c*型遷移も帰属した。*b*型遷移は観測できなかった。帰属した*a*型遷移10本と*c*型遷移6本を用いて最小2乗法を行い、得られた分子定数とGaussian09による分子軌道計算結果とを比較して7組目のスペクトルは回転定数と、*b*軸方向の双極子モーメントの成分が0.02Dと小さいことから*G-g'-t*型であると推定した。

Gaussian計算にはMP2法、B3LYP法、CAM-B3LYP法を用い、基底関数6-311++G(d,p)で行った。測定した7種類の構造を表1に示した。*G-t-t*型は回転定数、慣性欠損ともに*G-t-g*型に近い値をとるが、MP2法の計算から、マイクロ波分光で検出されたのは、エネルギーのより低い*G-t-g*型であると推定した。しかし、*G-t-t*型の可能性も完全には否定できないので、重水素置換により確認する予定である。帰属した7種類の回転異性体の相対強度にはキャリアーガス依存性があり、分子軌道計算によってえたポテンシャル曲面を用いこれらの異性体のエネルギーを検討している。

最安定構造である*T-g-t*型に関しては¹³C同位体置換種を4種類帰属した。得られた r_s 構造

表 2. *T-g-t* 型における炭素骨格の r_s 構造

	r_s	MP2
$r(\text{C1C2})$ / Å	1.456	1.518
$r(\text{C2C3})$ / Å	1.556	1.528
$r(\text{C3C4})$ / Å	1.532	1.529
$\angle \text{C1C2C3}$	114.65	112.98
$\angle \text{C2C3C4}$	113.95	112.29
$\angle \text{C1C2C3C4}$	179.67	179.14

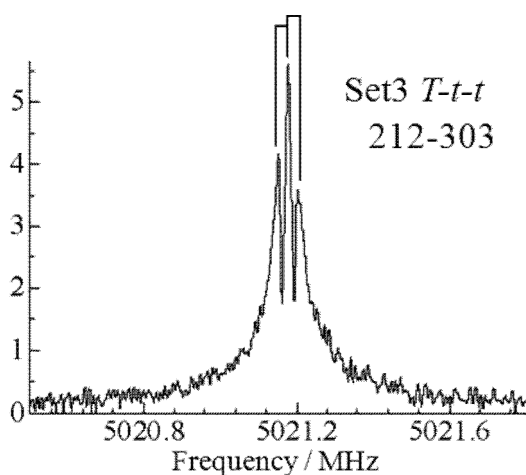


図 2 観測された *b* 型遷移の分裂(*T-t-t* 型)

と分子軌道計算による構造を比較した(表 2)。結合距離に大きな差異があるが、C2 の座標が主軸に近いためと考えられる。

また、観測された 7 種類の回転異性体のうち *T-g-t*, *G-g'-t*, *T-t-t*, *T-g-g*, *T-g-g'* では、*b* 型遷移および *c* 型遷移が二本に分裂して観測された(図 2)。*T-t-t* 型の場合、スペクトル分裂の一つの原因は、Gaussian による振動数計算から示唆されるように、炭素骨格のねじれ振動によると考えられる。もう一つは、炭素骨格は少しねじれた構造が最安定で、そのような二つの安定構造が分裂に寄与していると考えられる。*T-g-g*, *T-g-g'* 型のスペクトルも *T-t-t* 型と同じ理由で分裂していると考えられる。

表 1. 測定された 7 つの安定な回転異性体の回転定数および計算との比較

Experimental	set1	set2	set3	set4	set5	set6	set7
<i>A</i> / MHz	12467.7496(81)	12304.9926(10)	18658.9682(16)	12530.6861(31)	12326.47122(95)	18715(49)	8255.351(27)
<i>B</i> / MHz	2371.5176(14)	2330.5978(34)	1978.4033(34)	2335.4384(52)	2343.66754(29)	1962.1067(37)	2957.185(22)
<i>C</i> / MHz	2189.4802(14)	2146.2295(31)	1874.1230(26)	2155.1398(51)	2173.79074(27)	1864.4628(37)	2736.5058(95)
Δ / $\mu\text{Å}^2$	-22.82	-22.44	-12.87	-22.23	-24.15	-13.51	-47.43
<i>N</i> (<i>a</i> -type)	18	16	12	19	18	15	10
<i>N</i> (<i>b</i> -type)	21	10	14	0	10	--	0
<i>N</i> (<i>c</i> -type)	15	5	0	7	12	--	6
MP2 6-311++G(d,p)	<i>T-g-t</i>	<i>G-t-g</i>	<i>T-t-t</i>	<i>T-g-g'</i>	<i>T-g-g</i>	<i>T-t-g</i>	<i>G-g'-t</i>
<i>A</i> / MHz	12487	12240	18711	12652	12324	18520	7959
<i>B</i> / MHz	2394	2357	1983	2338	2350	1965	3143
<i>C</i> / MHz	2202	2157	1877	2155	2181	1866	2837
Δ / $\mu\text{Å}^2$	-22.10	-21.42	-12.62	-21.64	-24.45	-13.62	-46.18
μ_a / D	0.97	1.37	-0.11	-1.78	0.78	1.69	0.65
μ_b / D	1.11	1.40	-1.84	0.25	1.30	-0.12	0.02
μ_c / D	0.98	0.82	0.00	1.06	-1.09	1.21	1.56
ΔE / cm^{-1}	0	291	150	123	66	121	66

- 1) 宇津山、田中、川嶋、廣田、分子科学討論会 2008 福岡 2P085
- 2) K.Ohno, H. Yoshida, H. Watanabe, T. Fujita, H. Matsuura, *J.Phys.Chem.*98 (1994), 6924.