

n-ペンタノールのフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川県工大¹・総研大²) ○駒嶺嘉孝¹・川嶋良章¹・廣田榮治²

【序】これまで *n*-ブタノール、イソブタノール、および対応するチオール化合物の回転異性について系統的に研究してきた。その結果アルコールの場合は CC-CO 結合において *gauche* 型が優位であり C-O 結合においては *trans* 型が優位である。また *n*-ブタノールでは *TGt* 型が最安定構造をとることが分かっている。今回研究した *n*-ペンタノール[CH₃(CH₂)₃CH₂OH](図 1)には

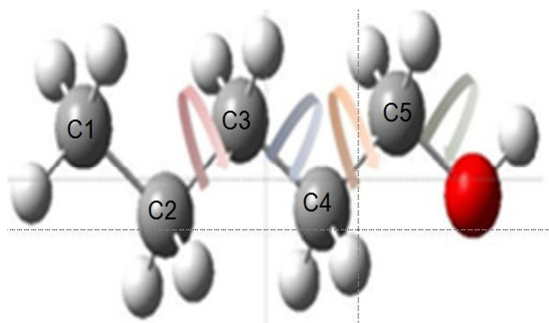


Fig.1 Molecular structure of *n*-pentanol.

C2-C3 軸周りに *trans* 型と *gauche* 型、C3-C4, C4-C5, C5-OH 軸周りにそれぞれ *trans* 型、*gauche* 型、*gauche'* 型の 3 個の安定な配座が存在すると思われる。これらの配座の組み合わせから等価な構造を除くと、41 種類の安定な回転異性体の存在が推定される。今回、*n*-ペンタノールの安定な配座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(FTMW)分光法を用いて *n*-ペン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を比較した。

【実験】市販の *n*-ペンタノールをステンレス製の液溜めに入れ、分子線噴射ノズルに連結した。ヒーターで液溜めの温度を 65°C 前後に保ちながら、背圧 3.0atm の Ar ガスをバフアガスとし真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を生成した。7~15GHz の周波数領域を 0.25MHz ごとに 20 回ずつ積算してスペクトルを測定した。精密測定には信号を 50~2000 回積算した。

【結果】7~15GHz に現れたスペクトルを図 2 に示す。7~8GHz で測定された *a* 型遷移 ($J=3\leftarrow 2$) を手掛かりに $4\leftarrow 3$, $5\leftarrow 4$, $6\leftarrow 5$ の *a* 型遷移を帰属し、さらに *b* 型遷移と *c* 型遷移を帰属した。つぎに 8~9GHz 帯に現れた強度の弱い *a* 型遷移 ($J=4\leftarrow 3$) を手掛かりに *a* 型遷移、*b* 型遷移、*c* 型遷移を帰属した。次に述べる量子化学計算を併用して、強度の大きいスペクトルを *TTGt* 型に、強度の弱いスペクトルを *TTTt* 型回転異性体に帰属した(図 3)。*TTGt* 型においては *a* 型遷移 29 本、*b* 型遷移 9 本、*c* 型遷移 4 本を帰属した。また *TTTt* 型においては *a* 型遷移 9 本、*b* 型遷移 3 本を帰属した。回転スペクトルの解析には非対称コマのハルミトニアンを用いて回転定数と 2 個の遠心力歪定数 A_J , A_{JK} を最小二乗法により決定した。*TTTt* 型、*TTGt* 型のいずれにおいてもメチル基の内部回転による分裂は観測できなかった。

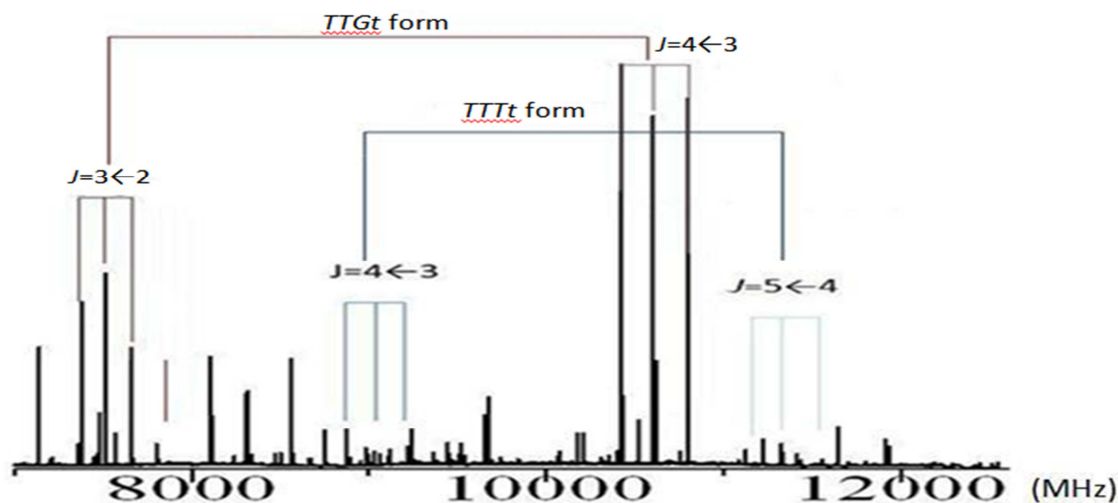


Fig.2 Observed spectrum of *n*-pentanol

ab initio MO 計算を MP2/6-31++G(*d, p*) と B3LYP/6-31++G(*d, p*) レベルで行った。MP2 による *TTTt* 型–*TTGt* 型のエネルギー差は 158cm^{-1} であった。MP2 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 に示す。回転定数の実験値は MO 法による推定値と良く一致をしている。

現在、残された未帰属線から安定な *TGTg* 型などの回転異性体の存在を同定すること、またバッファガスとして Ne を用いた測定も検討中である。

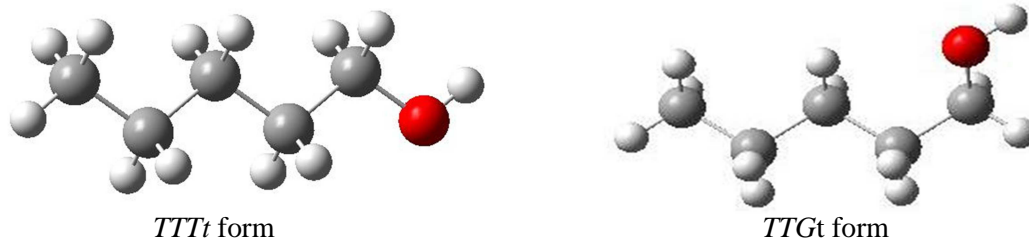


Fig.3 Two assigned rotational conformers of *n*-pentanol.

Table 1. Rotational constants of the two assigned rotational conformers of *n*-pentanol in comparison with those by *ab initio* MP2 calculations.

Experimental	<i>TTGt</i> form	<i>TTTt</i> form
<i>A</i> /MHz	9151.794 (15)	(15772.75)
<i>B</i> /MHz	1373.9798(22)	1142.6196(25)
<i>C</i> /MHz	1278.9389(14)	1102.5712(30)
<i>ab initio</i> calculation MP2/6-31++G(<i>d, p</i>)		
<i>A</i> /MHz	9111.13	15772.75
<i>B</i> /MHz	1386.21	1143.67
<i>C</i> /MHz	1286.44	1103.00
μ_a /D	1.88	-0.22
μ_b /D	0.83	1.74
μ_c /D	1.12	0.00