

## 5-ブチル-4-メチルテトラヒドロフラン-2-オン(ウィスキーラクトン)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\*\*)○葛城隆祐\*・川嶋良章\*・廣田榮治\*\*

【序】5-ブチル-4-メチルテトラヒドロフラン-2-オン (ウィスキーラクトン) はウィスキーに含まれた香りの成分として知られている。この分子には *cis* 型および *trans* 型の幾何学および光学の異性体があり、天然物中には双方が存在している。今回用いたウィスキーラクトンの試料には4個の安定な幾何学及び光学の異性体 *cis* 4*S*-5*S*, *cis* 4*R*-5*R*, *trans* 4*S*-5*R*, *trans* 4*R*-5*S* (Fig.1)の存在が予想される。本研究は、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法を用い、回転定数の測定値と分子軌道計算による値の比較から、4種類の異性体を同定することを目的とした。

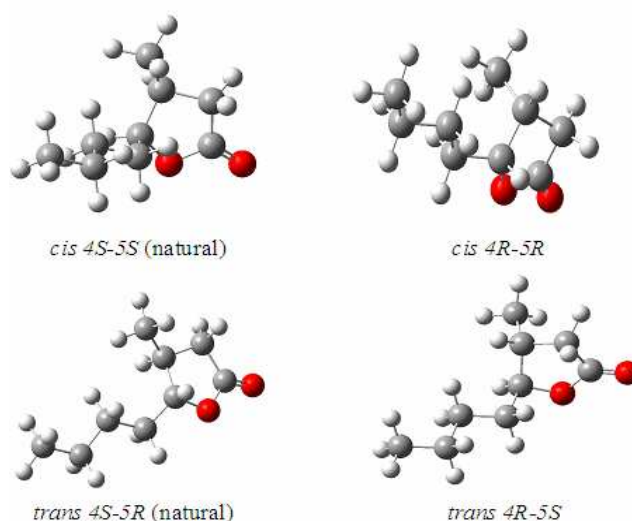


Fig.1 Four isomers of whisky lactone

【実験】市販のウィスキーラクトン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て、背圧 2.0atm のアルゴンで希釈の上真空チャンバー内に噴射、試料の分子線を得た。ヒーターで液溜めを 80°C前後に保ちながら測定した。5~16 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 200~4000 回とした。

【結果】掃引周波数領域に検出されたスペクトルは密で吸収線の数は 1GHz あたり 100 本に近い。測定されたスペクトルを Fig.2 に示した。8.0~9.0GHz に現れた 1 組の *a* 型遷移 ( $J=9\leftarrow 8$ ) を手がかりに  $6\leftarrow 5$  から  $15\leftarrow 14$  までを帰属し、*a* 型遷移総計 164 本を測定した。*b* 型、*c* 型遷移ははまだ検出していない。回転スペクトルの解析には、非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数と 3 個の遠心力歪定数  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\delta_J$  を最小二乗法により決定した。得られた回転定数から、測定された分子が *cis* 4*R*-5*R* 型であることを、以下に示す分子軌道計算との比較から確認した。いまだ多くの未帰属線があり、検出されたもの以外の 3 種類の異性体の回転線が現れているものと思われ、帰属を進めている。Gaussian09 を用いて *ab initio* 分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。最も安定な幾何学および光学の異性体は *cis* 4*R*-5*R* 型で、*trans* 4*R*-5*S* 型 :  $54\text{cm}^{-1}$ 、*trans* 4*S*-5*R* 型 :  $186\text{cm}^{-1}$ 、*cis* 4*S*-5*S* 型 :  $791\text{cm}^{-1}$  それぞれ高いことが計算された。また、B3LYP での計算では *trans* 4*R*-5*S* 型が最も安定であり、今後 *camB* 3LYP を併用してさらに検討する。

MO 計算で推定された回転定数と双極子モーメントの値を表 1 に示した。*cis* 4*R*-5*R* 型の 5 員環に結合しているメチル基の内部回転角  $\alpha$  を  $5^\circ$  ずつ変化させて求めた内部回転障壁は  $V_3 =$

1397  $\text{cm}^{-1}$ である。今回帰属した *cis 4R-5R* 型に対して *ab initio* 計算により求めた *a* 軸方向の双極子モーメント  $\mu_a$  は 4.242 D で、164 本の *a* 型遷移が検出されたこととよく対応する。一方、 $\mu_b$  と  $\mu_c$  の値はそれぞれ 3.136D と 1.861D と計算されるが、*b* 型および *c* 型遷移は未だ観測できていない。

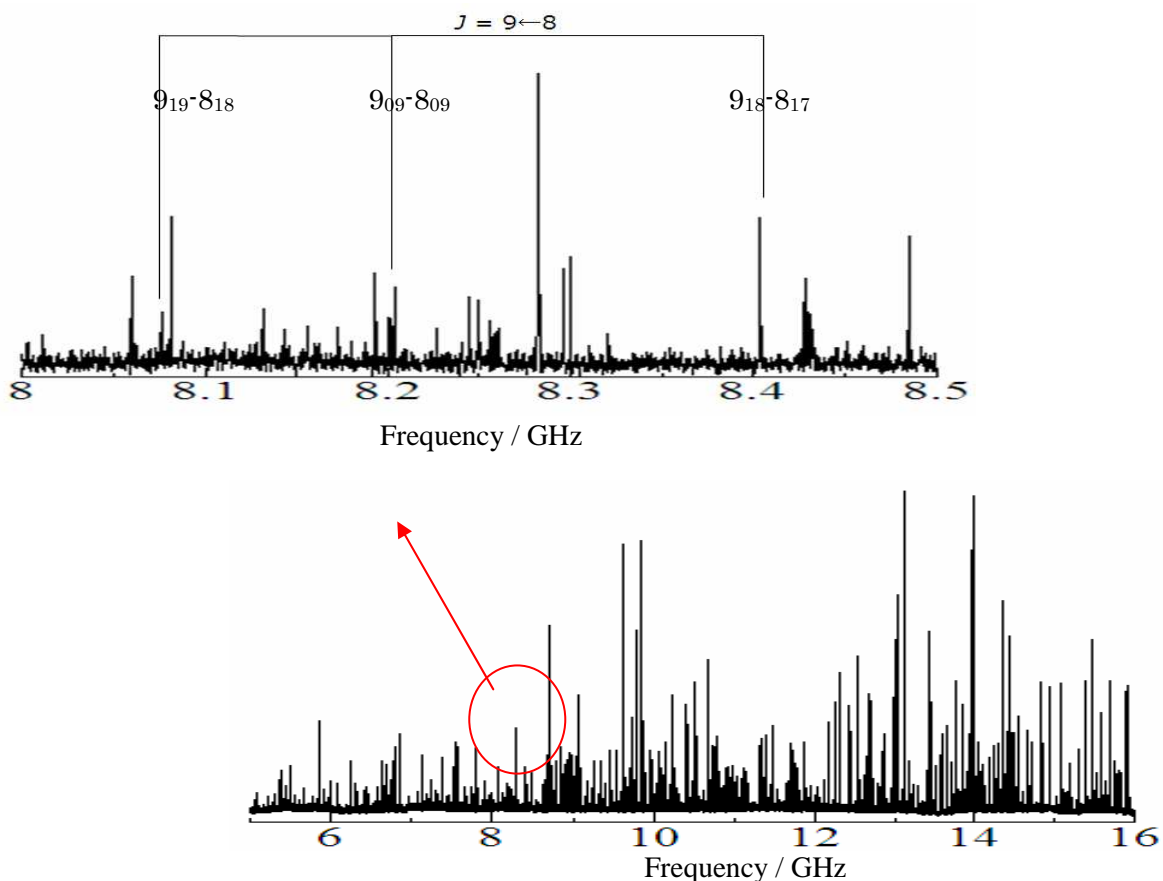


Fig.2 Spectrum of whisky lactone

Table 1. Observed rotational constants of 5-butyl-4-methyltetrahydrofuran-2-one, as compared with the values calculated by an *ab initio* MO method

ab initio calculation	<i>cis 4S-5S</i>	<i>cis 4R-5R</i>	<i>trans 4S-5R</i>	<i>trans 4R-5S</i>	Experimental	<i>cis 4R-5R</i>
<i>A</i> /MHz	2156.653	2773.335	2331.251	2141.999	<i>A</i> /MHz	2742.0084(63)
<i>B</i> /MHz	519.023	477.192	494.454	502.833	<i>B</i> /MHz	476.730231(43)
<i>C</i> /MHz	455.768	441.875	423.777	450.138	<i>C</i> /MHz	440.223564(43)
$\mu_a$ /D	4.065	-4.242	-4.125	-4.062	$\Delta_j$ /kHz	0.008816(27)
$\mu_b$ /D	3.990	3.136	3.598	3.973	$\Delta_{JK}$ /kHz	0.270436(94)
$\mu_c$ /D	0.037	1.861	1.316	0.106	$\delta_j$ /kHz	0.000205(63)
$\Delta E$ / $\text{cm}^{-1}$	791	0	186	54	<i>N</i> ( <i>a</i> -type)	164
					<i>N</i> ( <i>b</i> -type)	-
					<i>N</i> ( <i>c</i> -type)	-
					$3\sigma$ /kHz	1.4