

## 炭酸プロピレンのフーリエ変換マイクロ波分光

(神奈川工大\*・総研大\*\*)○金城貴之\*・川嶋良章\*・廣田榮治\*\*

【序】炭酸プロピレンは高い誘電率を持つため、リチウム電池の電解液としてよく用いられることが知られている。炭酸プロピレンは4位にキラル中心をもつ光学活性分子である。今回、炭酸プロピレンの安定な配座と分子の内部運動に関して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) 分光法を用いて回転スペクトルを測定し、実験結果と分子軌計算の結果を比較した。

【実験】市販の炭酸プロピレンの試料をステンレス製の液溜めに入れ、これを分子線噴射ノズルに連結して、背圧 3.0 のアルゴンで希釈、真空チャンバー内に分子線として噴射した。ヒーターで液溜めの温度を 60°C前後に保ちながら測定した。7~21GHz の周波数領域を 0.25MHz ごとに 20 回積算しながら掃引した。精密測定の際は、積算回数 100~200 回とした。

【結果と考察】測定周波数領域 7~12.5GHz に現れた 1 組の *a* 型遷移 ( $J=3\leftarrow 2$ ) を手がかりに  $2\leftarrow 1$ 、 $4\leftarrow 3$ 、 $5\leftarrow 4$  の *a* 型遷移を帰属し、さらに *b* 型遷移、*c* 型遷移も帰属した。こうして *a* 型遷移 30 本、*b* 型遷移 19 本、*c* 型遷移 1 本を帰属した。回転スペクトルの解析には Waston の非対称コマ分子のハミルトニアンを用いて回転定数と 5 個の遠心力歪定数  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$ ,  $\delta_K$  を最小二乗法により決定した (表 1)。Gaussian09 を用いて *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。MO 計算で得られた回転定数と双極子モーメントの値を表 2 に示した。

Table 1 Obtained molecular constants of propylene carbonate

Table 2 Rotational constants and dipole moments estimated by *ab initio* MO calculation

parameter	calculation value
<i>A</i> /MHz	6067.64
<i>B</i> /MHz	2228.76
<i>C</i> /MHz	1727.59
$\mu_a$ /D	5.919
$\mu_b$ /D	2.114
$\mu_c$ /D	0.456

	Experimental
<i>A</i> /MHz	6009.5082 (25)
<i>B</i> /MHz	2236.66802 (42)
<i>C</i> /MHz	1733.73768 (37)
$\Delta_J$ /kHz	0.1359 (91)
$\Delta_{JK}$ /kHz	-0.271 (35)
$\Delta_K$ /kHz	2.53 (51)
$\delta_J$ /kHz	-0.0158 (63)
$\delta_K$ /kHz	-1.01 (17)
<i>N</i> ( <i>a</i> -type)	30
<i>N</i> ( <i>b</i> -type)	19
<i>N</i> ( <i>c</i> -type)	1
$\sigma$ /kHz	7.2

五員環についているメチル基の内部回転障壁  $V_3$  の値は  $1100\text{cm}^{-1}$  と見積もられた。  $a$  型遷移では、メチル基の内部回転による分裂が測定されていないが  $b$  型遷移には  $0.16\text{MHz}$  の分裂が測定されているので、これから  $V_3$  を求めることを検討している。また、4 種類の  $^{13}\text{C}$ 、3 種類の  $^{18}\text{O}$  のスペクトルを帰属した。得られた回転定数と遠心力歪定数および置換座標を表 3 に示す。得られた置換座標より重原子骨格の結合距離と結合角度を計算した。MP2 法から推定された値と比較し、表 4 に示す。結合距離においては、 $r\{\text{C}(4)\text{-C}(5)\}$  が大きく異なっていたがその他は近い値となった。結合角度においては、 $\text{C}(5)$  の関与する角度が大きく異なっていたので検討している。

Table 4 Comparison of  $r_s$ -structure with calculated structure of propylene carbonate

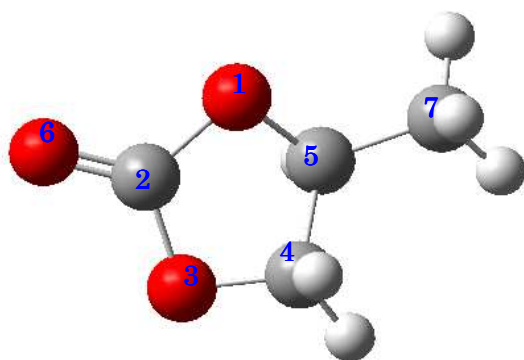


Fig. 1 Propylene carbonate

	Experimental	MP2/6-311++G(d,p)
$r_{\{\text{O}(6)\text{-C}(2)\}} / \text{\AA}$	1.1975	1.1932
$r_{\{\text{C}(2)\text{-O}(3)\}} / \text{\AA}$	1.3454	1.3648
$r_{\{\text{O}(3)\text{-C}(4)\}} / \text{\AA}$	1.4348	1.4324
$r_{\{\text{C}(4)\text{-C}(5)\}} / \text{\AA}$	1.4508	1.5232
$r_{\{\text{C}(5)\text{-C}(7)\}} / \text{\AA}$	1.5263	1.5101
$r_{\{\text{C}(5)\text{-O}(1)\}} / \text{\AA}$	1.4825	1.4407
$r_{\{\text{O}(1)\text{-C}(2)\}} / \text{\AA}$	1.3406	1.3629
$\angle\text{O}(6)\text{C}(2)\text{O}(3)$	$124.9^\circ$	$124.7^\circ$
$\angle\text{O}(1)\text{C}(2)\text{O}(3)$	$111.6^\circ$	$110.2^\circ$
$\angle\text{C}(2)\text{O}(3)\text{C}(4)$	$108.7^\circ$	$108.2^\circ$
$\angle\text{O}(3)\text{C}(4)\text{C}(5)$	$105.2^\circ$	$102.8^\circ$
$\angle\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(7)$	$119.5^\circ$	$115.4^\circ$
$\angle\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(1)$	$103.5^\circ$	$101.5^\circ$
$\angle\text{C}(5)\text{O}(1)\text{C}(2)$	$107.4^\circ$	$108.7^\circ$

Table 3 Rotational constants and  $r_s$  coordinates of seven isotopomers of propylene carbonate

Observed	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(7)$
$A_s / \text{MHz}$	6007.316 (23)	5997.512 (23)	5895.515 (28)	5981.976 (20)
$B_s / \text{MHz}$	2224.83975 (44)	2222.47688 (43)	2232.78861 (62)	2181.47220 (20)
$C_s / \text{MHz}$	1726.42566 (45)	1726.17083 (43)	1721.81467 (62)	1699.00075 (40)
$S_a / \text{\AA}$	1.100	-1.133	-0.625	-2.381
$S_b / \text{\AA}$	0.177	0.026	-1.281	0.573
$S_c / \text{\AA}$	0.000	0.412	-0.037	-0.276
Observed	$^{18}\text{O}(1)$	$^{18}\text{O}(3)$	$^{18}\text{O}(6)$	
$A_s / \text{MHz}$	5835.760 (10)	5887.5357 (83)	5956.246 (16)	
$B_s / \text{MHz}$	2224.06128 (21)	2236.53543 (17)	2145.34921 (36)	
$C_s / \text{MHz}$	1711.47267 (21)	1723.64616 (14)	1674.43309 (28)	
$S_a / \text{\AA}$	0.801	0.000	2.204	
$S_b / \text{\AA}$	-1.134	0.934	0.629	
$S_c / \text{\AA}$	0.000	0.116	-0.114	