

トランス-2-ヘキセナールのフーリエ変換マイクロ波スペクトル

(神奈川県立理工学研究所*・総研大**)○横山良輔*・川嶋良章*・廣田榮治**

Fourier transform microwave spectrum of *trans*-2-hexenal

(Kanagawa Inst. Tech.* and The Graduate Univ. Advanced Studies**)

Ryosuke Yokoyama*, Yoshiyuki Kawashima*, and Eizi Hirota**

【序】芝生の匂いの原因物質の一つである *cis*-3-ヘキセナールを取り上げた。市販されている *cis*-3-ヘキセナールを 50°C に加熱、FTMW 分光計を用いて回転スペクトルを測定し、強い吸収線を得た。スペクトルから求めた回転定数の値は、*trans*-2-ヘキセナール(*t*-2-hexenal)の計算値に近い。*cis*-3-ヘキセナールは容易に *trans*-2-ヘキセナールに異性化することが知られている。今回、市販の *trans*-2-ヘキセナールを用い FTMW 分光計により 3 種の回転異性体の回転スペクトルを観測・帰属したので報告する。

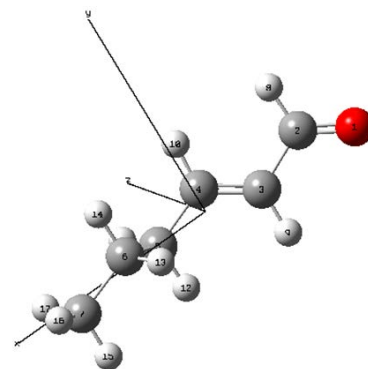


Fig.1 Molecular structure of the skew-*t* form of *t*2-hexenal

【実験】市販の *t*-2-hexenal をステンレス製の容器に入れ、

背圧 2.0 atm のアルゴンで希釈、噴射ノズルから真空チャンバー内に導入して試料の分子線を生成した。容器を約 50°C に保ちながら測定した。測定周波数領域は 4~ 24GHz、精密測定には積算回数を 100~1000 とした。

【計算】Gaussian09 を用いて *ab initio* 分子軌道計算を MP2/6-311++G(d,p)、B3LYP/6-311++G(d,p)、cam-B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで行った。*trans*-2-hexenal の安定構造は、2 面角 C3=C4-C5C6 について *cis*(*c*)型と *skew*(*s*)型、2 面角 C4C5-C6C7 について *trans*(*t*)型と *gauche*(*g*)および(*g'*)型の組み合わせ、合計 5 種類あることが分かった。Skew-*trans* 型を図 1 に示す。MP2、DFT により計算した回転定数はお互いによく一致していたが、エネルギーには大きな差があった。計算結果を表 1 に示す。5 個の回転異性体について計算した分子内振動の振動数はすべて正であった。

【結果】量子化学計算から期待される *a* 型遷移 $J=5\leftarrow 4$ の周波数領域 8.0~ 8.3GHz を掃引し、強い吸収線を観測した。さらに 9.7GHz 近辺に $J=6\leftarrow 5$ を、6.45GHz に $J=4\leftarrow 3$ を見出し、帰属した。これらのデータから得た実効回転定数 $B+C$ の値は 1614MHz (set1 と名付ける)である。他の回転異性体に期待される周波数領域を掃引し、2 組の *a* 型遷移を測定・帰属した。実効回転定数はそれぞれ、2019MHz (set2)、1800MHz (set3)である。Set1 の *b* 型、*c* 型遷移は観測できなかったが、set2、set3 は *b* 型 *R* 枝遷移を 6 本測定・帰属した。回転スペクトルの解析には、非対称コマ回転スペクトルに対する Watson の *S*-reduced Hamiltonian を用いた。set1 では $J=3\leftarrow 2\sim 11\leftarrow 10$ 、 $K\leq 10$ の *a* 型 *R* 遷移 113 本を用いて最小二乗法により回転定数と 5 個の遠心力歪定数 D_J 、 D_{JK} 、 d_J 、 H_{JK} と H_{KJ} を決定した。同様に、set2 と set3 に対しても解析を行った。スペクトルの強い回転異性体 (set1 と set2) の ^{13}C 種の測定・帰属を行っている。

【考察】スペクトル解析結果と量子化学計算を比較すると、set1 を *s-t*、set2 を *s-g'*、set3 を

$c-t$ に帰属できる。cam-B3LYP で計算されたエネルギーが測定スペクトル強度とよく対応している。5 個の回転異性体周辺の PES を図 2 に示す。回転異性体間の山は $400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ である。

検出された 3 個の回転異性体の a 型 R 遷移のうち $K_a=2,3,4$ の K 型 2 重項線の間には 1 ないし 2 本の付加的な吸収線が検出された。このスペクトル分裂は末端メチル基の内部回転によるもので、メチル基内部回転の方向が a 軸に近い set1 と set3 では分裂が明確に測定された。プログラム XIAM を用い、メチル基の回転定数 F を 159.21GHz 、メチル基の方向余弦を

cam-B3LYP による計算値に固定して最小二乗法解析した。分裂の観測例が少ない set2 では V_3 の誤差が大きい。結果を表 2 に示す。メチル基の内部回転障壁 V_3 値は、cam-B3LYP によって計算すると $s-t$ 、 $s-g'$ 、 $c-t$ に対し 1018 、 992 、 1012cm^{-1} となり、回転定数の場合と同様、よく一致している。

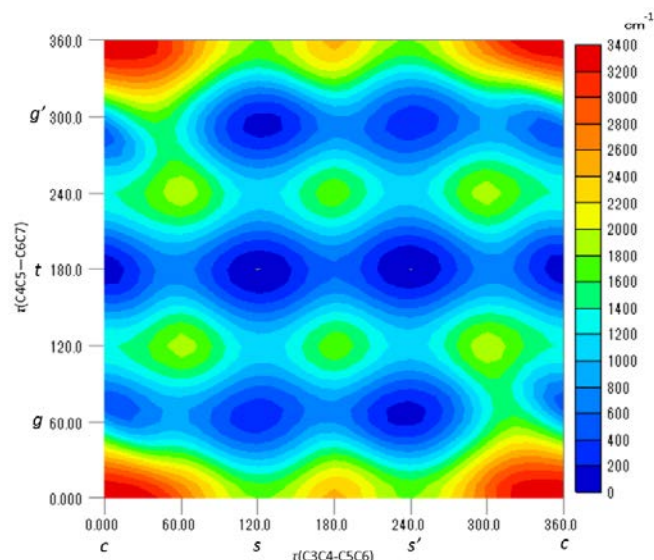


Fig.2 PES of $t2$ -hexenal

Table 1. Rotational constants, dipole moment, and energy difference from the most stable isomer of t -2-hexenal, calculated by ab initio MO methods, MP2/6-311++(d,p), B3LYP/6-311++(d,p), and cam-B3LYP/6-311++(d,p).

Rotational conformer	<i>skew-trans</i> ($s-t$) = ($s'-t$)	<i>skew-gauche</i> ($s-g$) = ($s'-g'$)	<i>skew-gauche'</i> ($s-g'$) = ($s'-g$)	<i>cis-trans</i> ($c-t$)	<i>cis-gauche</i> ($c-g$) = ($c-g'$)
A /MHz	14010.0	8293.1	6804.8	9313.4	5596.4
B /MHz	809.2	949.8	1035.6	936.6	1181.1
C /MHz	804.7	898.0	959.3	864.5	1039.5
μ_a /D	4.23	4.32	4.12	3.83	3.75
μ_b /D	0.78	0.02	1.26	2.09	2.19
μ_c /D	1.06	0.77	0.89	0.00	0.55
MP2 / cm^{-1}	84.9	229.7	0.0	274.1	451.7
B3LYP / cm^{-1}	0.0	300.0	136.3	152.2	537.5
cam-B3LYP / cm^{-1}	0.0	276.3	104.6	80.9	439.5

Table 2. Observed molecular constants of three rotational isomers of the t -2-hexenal

	Set 1 ($s-t$)	Set 2 ($s-g'$)	Set 3 ($c-t$)
A / MHz	13805 (45)	6628.17061 (64)	9173.15264 (68)
B / MHz	808.671848 (72)	1049.653776 (64)	936.696450 (69)
C / MHz	805.383571 (72)	968.620638 (62)	863.705276 (66)
D_J / kHz	0.090242 (85)	0.38229 (11)	0.07045 (11)
D_{JK} / kHz	-11.66076 (59)	-4.97629 (69)	-2.7625 (16)
V_3 / cm^{-1}	1009.2 (30)	1023 (33)	1026.7 (16)
λ_a / -	(0.9202367)	(0.047356)	(-0.999906)
λ_b / -	(0.3912981)	(-0.976306)	(0.00136)
$N_{(a\text{-type})}$ / -	113	118	101
$N_{(b\text{-type})}$ / -	0	6	6
σ / kHz	1.3	1.6	1.9