

1-ヘキサノールのフーリエ変換マイクロ波分光

神奈川工大¹・総研大² ○細谷佳生¹・川嶋良章¹・廣田榮治²Fourier transform microwave spectroscopy of 1-hexanol
(Kanagawa Inst Tech¹, Grad Univ Advanced Studies²)○Yoshiki Hosoya¹, Yoshiyuki Kawashima¹, Eizi Hirota²

【序】これまで1-ブタノール、1-ペンタノールの回転異性体について系統的に研究してきた。1-2)その結果アルコール分子の場合はCC-CO結合において *gauche*(*G*)型が優位であり、C-O結合においては

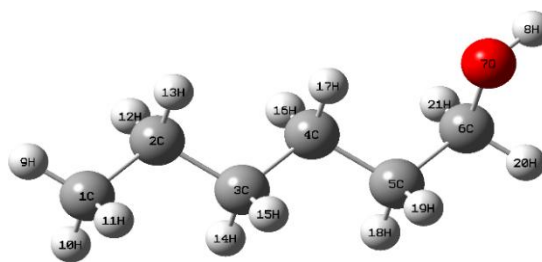


Fig. 1 Molecular structure of the *TTTGt* of 1-hexanol

trans(*t*)型が優位である。各結合角の組み合わせにより 122 種の回転異性体が推定される。今回、1-ヘキサ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 1-ヘキサ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とを比較した。

【実験】市販の 1-ヘキサノールをステンレス製の液溜めに入れ、背圧 2 atm のアルゴンおよびネオンで希釈し、ヒーターで 50°C に保ちながら真空チャンバーに噴射して分子線を得た。測定周波数領域は 5.4~20 GHz とし、0.2~0.25 MHz ごとに 20~30 回積算することによりスペクトルを測定した。精密測定は 200~500 回積算した。

【計算】Gaussian09 を用いて *cam-B3LYP/6-311++G(d,p)*、*B3LYP/6-311++G(d,p)*、*MP2/6-311++G(d,p)*にて行った。最安定構造から 6 番目までの構造について回転定数と双極子モーメント、エネルギー差を求めた。これまでの研究により *cam-B3LYP* の計算が良い一致をしていたため表 1 に示す。

Table 1 Rotational constants, dipole moment, and energy difference of 1-hexanol, calculated by ab initio *cam-B3LYP/6-311++(d,p)*

<i>cam-B3LYP</i>	<i>TTTGt</i>	<i>TTTTt</i>	<i>TTTTg</i>	<i>TTTGg</i>	<i>TTTGg'</i>	<i>TTGGt</i>
<i>A</i> /MHz	8583.800	12966.497	12904.29	8493.056	8714.476	5438.981
<i>B</i> /MHz	826.821	725.367	721.226	819.819	816.838	1004.461
<i>C</i> /MHz	793.550	704.849	701.825	788.645	782.446	951.805
μ_a /D	1.06	0.08	1.57	0.44	1.64	0.38
μ_b /D	0.74	1.72	0.05	1.43	0.32	0.44
μ_c /D	1.02	0.00	1.20	0.87	1.07	1.44
$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	0	59	66	75	97	235

【結果】6~12.8 GHz で測定されたスペクトルを図 2 に示す。6.4~16 GHz の 1600 MHz 毎に測定された強度の高いスペクトルを *a*型遷移として帰属した。得られた回転定数から最安定の *TTTGt* と確認した。6.28~9 GHz に測定された *Q*型遷移に注目し、*TTTGt* の *b*型および *c*型

遷移として帰属した。次に安定な $TTTTt$ は 12~13 GHz の Q 枝遷移を測定・帰属し、7.1 と 8.5 GHz で 1400 MHz 毎に測定された a 型遷移を帰属した。 c 型遷移は測定できなかった。3 番目に安定な $TTTtG$ は、希釈ガスを Ar から Ne にして 7~17 GHz の 1500 MHz 毎に測定された a 型遷移を帰属した。このスペクトルは図 3 のような doublet が見られ、OH 基のトンネル効果によるものと考えた。 c 型遷移・ b 型遷移は現在測定されていない。計算による双極子モーメントの大きい c 型遷移においては予測スペクトルを計算すると感度の低い 11~13 GHz に測定される。 $TTTtG$, $TTTTt$, $TTTTg$ で得られた分子定数を表 2 に示す。今後は感度の低いこの周波数帯のスペクトルを得るとともに未帰属のスペクトルについて次に安定な構造である $TTTgG$ や $TTTgG'$ が存在しているか検討中である。

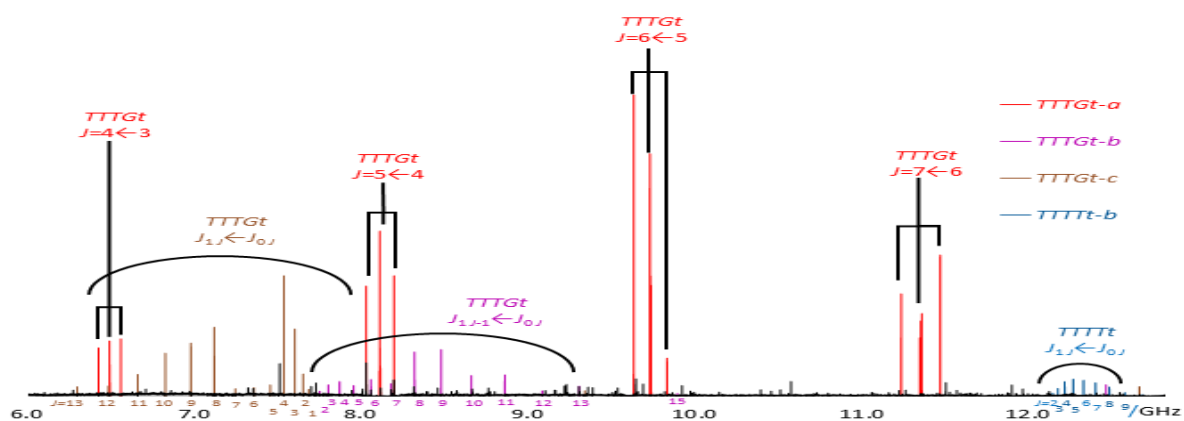


Fig. 2 Observed spectra of 1-hexanol

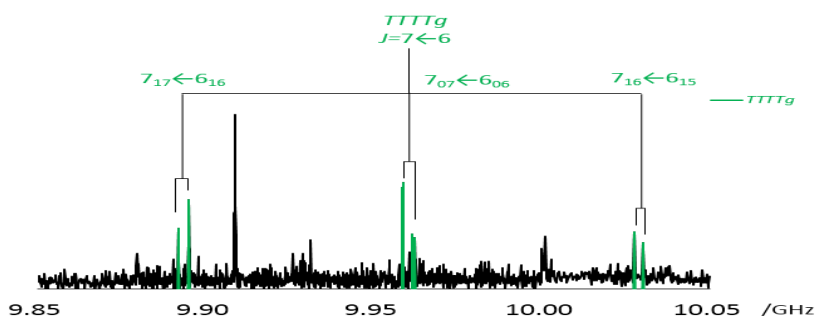


Fig. 3 Observed spectra of $TTTTg$ of 1-hexanol

Table 2 Molecular parameters of $TTTtG$, $TTTTt$ and $TTTTg$ of 1-hexanol

observed	$TTTtG$	$TTTTt$	$TTTTg$ (+)	$TTTTg$ (-)
A /MHz	8498.61987 (38)	12813.9494 (16)	12618 (6.2)	12912 (12)
B /MHz	826.666665 (36)	724.58091 (48)	721.28049 (36)	721.12314 (25)
C /MHz	793.332914 (36)	704.33457 (33)	701.98746 (35)	701.71959 (24)
Δ_J /kHz	0.06165 (15)	0.0223 (44)	0.01521 (66)	0.01956 (24)
Δ_{JK} /kHz	-1.4521(13)	-0.716 (83)	3.479 (27)	-7.12 (18)
Δ_K /kHz	43.98 (11)	-	-	-
d_1 /kHz	-0.00591 (48)	-0.0058	-0.00142 (79)	-0.00217
d_2 /kHz	-	-0.203	-	-
σ /kHz	42.8	56.1	61.2	48.4
$N(a\text{-type})$	79	9	30	24
$N(b\text{-type})$	27	17	-	-
$N(c\text{-type})$	22	-	-	-

【参考文献】¹⁾ 第 5 回分子科学討論会 1A07 (2011) 札幌 ²⁾ 第 5 回分子科学討論会

2P015 (2011) 札幌