

## 気体電子回折とマイクロ波分光による 2,5-dimethylfuranの零点平均構造

上智大院理工  
○岡本多聞, 久世信彦

### Zero-point average structure of 2,5-dimethylfuran determined by gas electron diffraction and rotational spectroscopy.

○Tamon Okamoto, Nobuhiko Kuze  
*Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan*

**【Abstract】** 2,5-Dimethylfuran is one of the important compounds as a potential biofuel in green chemistry and energy science. Its molecular structure has been determined by the joint analysis of gas electron diffraction and rotational spectroscopic data. Vibrational corrections of the rotational constants and shrinkage corrections for interatomic distances were derived for the harmonic force field of the molecule. Least-squares fitting against the diffraction data and rotational constants has been carried out for the stable conformation. Determined structural parameters (bond distances in angstrom and bond angles in degrees) are:  $r_g(\text{O-C}) = 1.357(10)$ ,  $r_g(\text{C=C}) = 1.378(12)$ ,  $r_g(\text{C-CH}_3) = 1.482(6)$ ,  $r_g(\text{C-H}_{\text{ring}}) = 1.103(5)$ , in-plane  $r_g(\text{C-H}_{\text{methyl}}) = 1.114$ , out-of-plane  $r_g(\text{C-H}_{\text{methyl}}) = 1.117$ ,  $\angle_{\alpha}\text{OCC} = 109.3(7)$ ,  $\angle_{\alpha}\text{OCC}_{\text{methyl}} = 118.0(8)$ , in-plane  $\angle_{\alpha}\text{CCH}_{\text{methyl}} = 107.5(12)$ , out-of-plane  $\angle_{\alpha}\text{CCH}_{\text{methyl}} = 109.3$ , respectively.

**【序】** 2,5-dimethylfuran は近年バイオ燃料として注目される分子であり (Fig.1)、エタノールと比較して高エネルギー密度、利用時のエネルギー量が 1/3、自然界の化合物から効率的に生成できるなどの利点がある。この分子については、これまで気体電子回折(GED)により小振幅[1]および大振幅振動を考慮した[2]構造決定がなされている。そこで本研究では GED データ[1]と最近報告された回転定数[3]を併用解析することで、気相中における小振幅振動を仮定した零点平均構造を求め、分子振動の取り扱いの違いが解析結果にもたらす影響を先行研究と比較検討した。この際、GED のみでの解析では、 $\text{CH}_3$  基の内部回転におけるポテンシャル障壁  $V_3$  を文献[3]で報告された値に仮定した。また併用解析では、零点平均構造を求めるため短縮補正項および回転定数について調和振動近似に基づく振動補正項を計算したうえで、解析を行った。

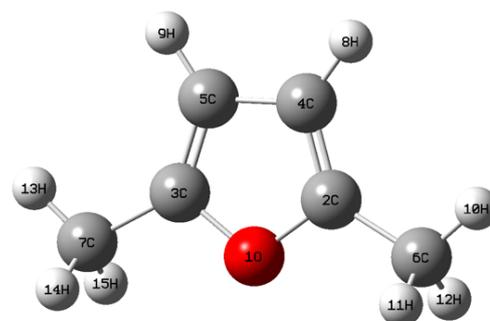


Fig.1 2,5-dimethylfuran

**【理論計算】** Gaussian09 プログラムを用いて ab initio 計算(MP2/cc-pVDZ)による構造最適化と振動計算を行い、2 次の力の定数を求めた。これらの結果から GED データ解

析に必要な振動の平均二乗振幅と短縮補正、及び回転定数に対する調和振動近似に基づく振動補正項を計算した。

### 【結果・考察】

回転定数の実験値[3]に振動補正を施し、GED + MW の併用解析用データを作成し、分子散乱強度と回転定数に対する最小二乗計算を行ったところ、GED データのフィッティングの程度を示す *R*-factor の値は 0.046 となった。この値は GED のみでの解析結果と変わらず、併用解析が解析結果を大きく改善することはなかった。この時の動径分布曲線と残差を Fig. 2 に、主要な構造パラメーターの値を Table 1 に示す。

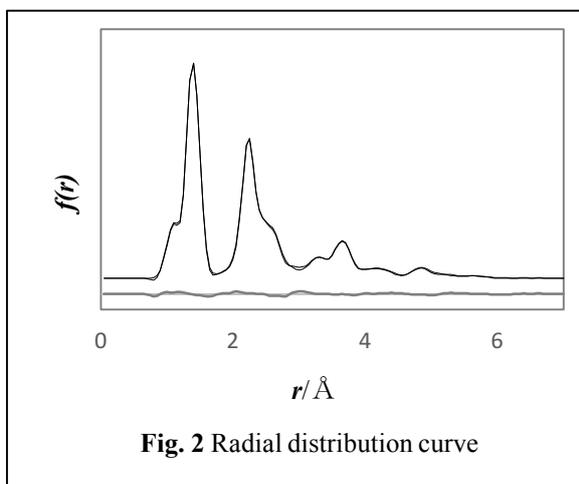


Fig. 2 Radial distribution curve

併用解析(Table 1 の GED+MW の欄)では、5 員環 O-C と C-C 結合距離の値が量子化学計算と異なり、それらの誤差は GED データのみの大振幅振動を考慮した解析結果(Table 1 の GED の欄)より大きくなっている。現在、併用解析における回転定数のデータの重みの更なる吟味及び解析を行っており、得られた結果は当日報告する。

Table 1 Structural parameters of 2,5-dimethylfuran.<sup>a)</sup>

	GED <sup>b)</sup>	GED+MW <sup>b)</sup>	QC <sup>c)</sup>
$r(\text{O1-C2})$	1.368(2)	1.357(10)	1.362
$r(\text{C2-C4})$	1.366	1.378(12)	1.360
$r(\text{C2-C6})$	1.482(5)	1.482(6)	1.476
$r(\text{C4-H8})$	1.105(5)	1.103(5)	1.074
$r(\text{C6-H10})$	1.116	1.114	1.086
$r(\text{C6-H11})$	1.119	1.117	1.088
$\angle \text{O1-C2-C4}$	109.1(7)	109.3(7)	109.4
$\angle \text{O1-C2-C6}$	117.2(4)	118.0(8)	116.8
$\angle \text{C2-C6-H10}$	106.8(14)	107.5(12)	109.3
$\angle \text{C2-C6-H11}$	108.6	109.3	111.2

a)  $r/\text{\AA}$ ,  $\angle/^\circ$ , ( ):  $1\sigma$ . b) This work.

c) MP2(full)/aug-cc-pVTZ calculation.

Errors in parentheses are  $3\sigma$ .

### 【参考文献】

- [1] 坂田、辻、高嶋、竹内、江川、小中、日本化学会講演予稿集 74(1), 469 (1998).  
 [2] N. Kuze *et al.*, in preparation  
 [3] V. Van *et al.*, J, Mol, Spectrosc., 343 (2018) 121–125