

マイクロ波分光によるにおい分子 γ -Hexanolactone の配座解析

上智大院理工

○瀧元崇博, 久世信彦, 川嶋良章

Conformational analysis of γ -Hexanolactone by microwave spectroscopy

○Takahiro Takimoto, Nobuhiko Kuze, Yoshiyuki Kawashima

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 γ -Hexanolactone is an odor molecule that is included in a natural food such as pineapple. The rotational constants of the stable conformation were determined by microwave spectroscopy and quantum chemical calculation. We have identified three conformers in the gas phase: *eq-G'*, *eq-T* and *eq-G* conformation. For the *eq-G'* conformer, 65 *a*-type, 35 *b*-type, and 24 *c*-type transitions were assigned. Similarly the number of assigned spectral lines were 72 *a*-type, 32 *b*-type, and 14 *c*-type transitions for the *eq-T*, 53 *a*-type and 30 *b*-type transitions for the *eq-G*, respectively. Observed rotational constants agreed well with those predicted by quantum chemical calculations, at the MP2/cc-pVDZ level within 1.0% or less.

【序】 Whisky lactone (5-butyl-4-methyl-tetrahydrofuran-2-one) (WL) は、五員環を有するウイスキーに含まれるにおい分子である。現在、フーリエ変換型マイクロ波分光 (FTMW) によって3種類の異性体が同定されている^[1]。そこで、本研究では WL 同様五員環構造を持つ、パイナップルに含有されるにおい成分 γ -Hexanolactone

($C_8H_{14}O_2$) (Figs. 1-3) を対象とした。FTMW と量子化学計算によりこの分子の回転スペクトルを解析することで、回転定数と安定配座を求めたので報告する。

【実験】 γ -Hexanolactone をステンレスの液だめへ注入し、ヒーターで液だめを 30°C 前後に保ちながら、背圧 2 atm のアルゴンで希釈のうえ、ノズルから真空チャンバー内に噴射して試料の分子線を得た。4.5-22.5 GHz の周波数領域を 0.20 MHz ごとに 40 回積算しながら掃引した。精密測定では積算回数を 50-200 回とした。

【理論】 ラクトン5員環にはエチル基がエクワトリアル (*eq*) とアキシヤル (*ax*) に配位できる。さらにエチル基には C3-C7 まわりの二面角について [60° : ゴーシュ (*G*)、 180° : トランス (*T*)、 -60° : ゴーシュ' (*G'*)] が考えられる。Gaussian09 プログラムを用い、計算レベル MP2/cc-pVDZ の *ab initio* 計算を行った。O2-C3-C7-C8 の2面角を $0^\circ \sim 360^\circ$ まで 15° ずつ回転させながら構造最適化を行い、ポテンシャルエネルギー曲面を作成し、結果を整理したところ、6つの異性体が安定であることが分かった。各々について、回転定数(*A, B, C*)と相対エネルギーの値を求めた (Table 1)。

【結果・考察】 3つの配座異性体の存在を同定できた。*a*型遷移のスペクトルから検討した結果、まず *eq-G'* のスペクトル線を帰属できた。18.5-21 GHz に現れた1組の *a*型遷移 ($J = 8 \leftarrow 7$) を手掛かりに、*a*-type 65本、*b*-type 35本、*c*-type 24本を帰属した。同

様に、*eq-T*において *a*-type 72 本、*b*-type 33 本、*c*-type 14 本の計 119 本、*eq-G*において *a*-type 53 本、*b*-type 30 本の計 83 本を帰属した。*eq-G*の *c*-type は帰属できなかったが、Table 1 の μ_c の値より妥当であると考えた。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 5 個の遠心力歪み定数を最小二乗法により決定した。結果を Table 2 に示す。*eq-G'*において、理論値の回転定数 *A*、*B*、*C* はそれぞれ 0.9%、0.16%、0.02% で実験値と一致した。同様に、*eq-T* は 0.4% 以下、*eq-G* は 0.6% 以下であった。

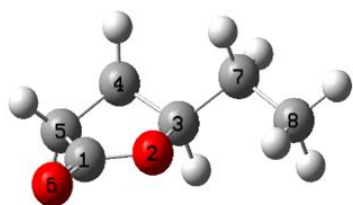


Fig. 1 conformation of *eq-G'*

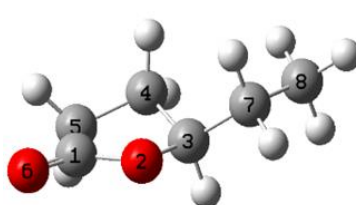


Fig. 2 conformation of *eq-T*

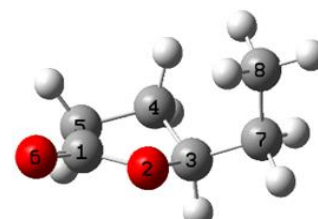


Fig. 3 conformation of *eq-G*

Table 1 Relative energy difference, calculated rotational constants and dipole moment of γ -Hexanolactone.

	<i>eq-G'</i>	<i>ax-G'</i>	<i>eq-T</i>	<i>eq-G</i>	<i>ax-T</i>	<i>ax-G</i>
ΔE /kJ mol ⁻¹	0	2.10	2.24	2.42	4.7	5.67
<i>A</i> /MHz	3941.3	3410.7	5123.7	3742	4535.4	3270.3
<i>B</i> /MHz	1426.7	1598.8	1253.8	1488.8	1324.2	1640.8
<i>C</i> /MHz	1110.5	1252.2	1061.6	1263.3	1172.9	1509.8
μ_a /D	2.36	2.58	3.91	2.91	4.17	3.77
μ_b /D	4.25	4.17	3.19	3.95	2.93	3.20
μ_c /D	0.61	0.49	0.51	0.16	0.01	0.78

Table 2 Observed rotational constants of γ -Hexanolactone.

	Experimental		
	<i>eq-G'</i>	<i>eq-T</i>	<i>eq-G</i>
<i>A</i> /MHz	3977.09188(20)	5145.32891(20)	3748.79088(33)
<i>B</i> /MHz	1424.516693(86)	1258.29539(12)	1491.93282(13)
<i>C</i> /MHz	1110.746363(86)	1065.11638(11)	1271.59992(12)
Δ_J /kHz	0.15990(88)	0.05939(86)	0.3209(12)
Δ_{JK} /kHz	-0.7985(41)	0.0613(72)	-1.4694(57)
Δ_K /kHz	2.807(20)	2.176(23)	4.841(34)
δ_J /kHz	0.05270(49)	0.01032(50)	0.06679(71)
δ_K /kHz	0.267(22)	0.245(47)	-0.254(37)
σ /kHz	0.0028	0.0028	0.0595
<i>N_a</i> /-	65	72	53
<i>N_b</i> /-	35	33	30
<i>N_c</i> /-	24	14	-

():1 σ

【参考文献】

[1] Y. Kawasima et al., *J. Mol. Spectroscopy* **335** (2017) 27-32