

回転スペクトルによる1-ブタノールと重水素置換体のOH基振じれ振動の解明

(神奈川工大^a, 総研大^b) 〇川嶋良章^a・廣田榮治^b

Studies of the OH Torsional Vibration in 1-Butanol and its Deuterated Species by Using Rotational Spectra

(Kanagawa Inst. Tech.^a, Grad. Univ. Adv. Studies^b) Yoshiyuki Kawashima^a, Eizi Hirota^b

【Abstract】 The *a*-type *R*-branch transitions, $K_a = 1$ of the (*s*) state and $K_a = 0$ of the (*a*) state, were found oppositely shifted with each other by repulsive interactions between the two, for the *TTg* form of the deuterated 1-butanol (1-BuOD). The spectrum of the *TTt* form of the 1-BuOH was observed, whereas that of 1-BuOD could not be identified. We explained these anomalies and compared the (*s*)-(*a*) splittings observed for the *TTg* of 1-BuOD with those derived by quantum chemical calculations.

【序】 われわれは C_4 アルコールとチオールの回転異性体をマイクロ波分光法により研究してきた。¹⁻⁴ 昨年は 1-ブタンチオール (1-BuSH) とイソブタンチオール (isoBuSH) の回転スペクトルを測定して SH 基振じれ振動を追究し、⁵ 1-BuSH 最安定構造の *TTg* では *a* 型 *R* 枝遷移が回転量子数 $J = 8$ 近傍で剛体コマ近似のスペクトル予測から大きくずれることを見出し、SH 基振じれ振動の等価な立体配座 *TTg* と *TTg'* 間のトンネル分裂に起因することを確認した。トンネル分裂した (*s*) 状態と (*a*) 状態の間の遷移を測定し、両状態を含めた同時解析を行ってトンネル分裂を精密に決定し報告した。同様の現象は 1-ブタノール (1-BuOH) でも期待される。実際重水素置換体種 1-BuOD の *a* 型 *R* 枝遷移、(*s*) 状態 $K_a = 1$ と (*a*) 状態 $K_a = 0$ 、が剛体コマ近似による周波数から大きくずれることを見出した。この原因を明らかにするとともに、1-BuOH では明確に観測されている *TTt* スペクトルが 1-BuOD では検出されていない事実の解明を目的として本研究を行った。

【結果と考察】 1-BuOD の *TTg* で測定された (*s*) と (*a*) 状態の *a* 型 *R* 枝 ($J+1 \leftarrow J$) 遷移で、測定された周波数を回転量子数 ($J+1$) で割って求めた実効回転定数を Fig. 1 に示す。

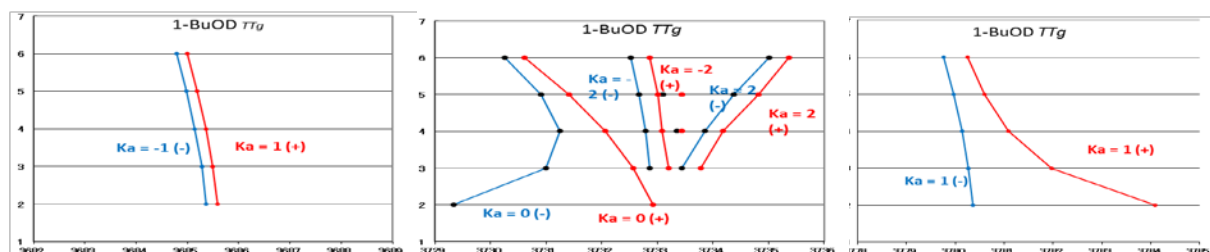


Fig. 1 The *a*-type *R*-branch transition frequencies in MHz, divided by $J+1$, observed for the (*s*) and (*a*) states of the 1-BuOD *TTg* form.

Fig. 1 は、(*s*) 状態の $K_a = 1$ シリーズと (*a*) 状態の $K_a = 0$ シリーズがお互いに反発していることを示している。1-BuOH と 1-BuOD では量子化学計算により推定されるトンネル分裂の値は 18000MHz と 1000MHz であるから、コリオリ相互作用で上記 1-BuOD の異常を説明することは困難である。(*s*) 状態の $K_a = 1$ と (*a*) 状態の $K_a = 0$ が接近してコリオリ相互作用しているとすると、OD 基振じれ振動のトンネル分裂を約 15400MHz にしなければならない。このパラメータを用い (*s*)、(*a*) 状態を含む遷移を同時解析した場合の標準偏差は 0.30MHz であった。

1-BuOH *TTt* form のスペクトルは明確に観測、記録されているが、1-BuOD では検出されて

いない。量子化学計算によると 1-BuOH の TTt の双極子モーメントは $\mu_a = 0.053$ D、 $\mu_b = 1.722$ D、 $\mu_c = 0.000$ D で、 μ_a の値が極めて小さい。OH 基の重水素化による慣性主軸の回転角変化は 0.7° で、 μ_a の値を大きく変えるには不十分である。OH \rightarrow OD に伴う結合モーメントの変化を現在検討中である。以下に示すように、量子化学計算 MP2 では 1-BuOH の TTt は TTg より高いことにも留意すべきである。

量子化学計算による 1-BuOH の OH 基内部回転ポテンシャル曲線を Fig. 2 に示す。これから得た固有値を Table 1 に示した。Fig. 2 から、MP2/6311++G(d,p) と cam-B3LYP/6311++G(d,p) で TTg と TTt の固有値の順序が異なることが分かる：DFT 法では TTt が TTg より低いが、MP2 法では逆である。MP2 法では TTt が TTg より高いにもかかわらず、1-BuOH の固有値は TTt が最小となる。しかし 1-BuOD の固有値は TTg が最小となっている。この結果を Table 1 に示す。DFT 法のポテンシャル関数で V_1 の値を 31.5 cm^{-1} 近辺にすると 1-BuOD のトンネル分裂 Δ の値は 3200MHz を越え、実測のトンネル分裂

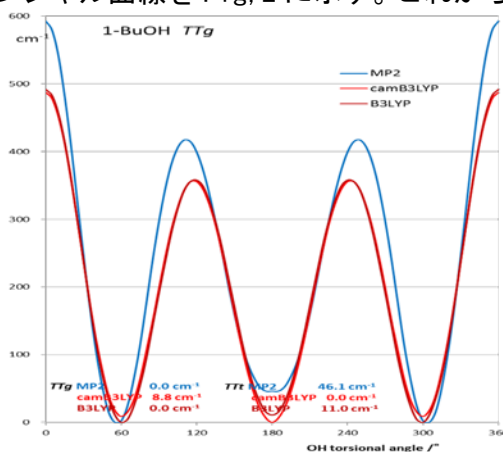


Fig. 2 The potential functions of the OH torsional motion in the TTg and TTt forms of 1-BuOH.

15.4GHz に近接する。実測データを説明するため、ポテンシャル関数をさらに詳しく検討している。

Table 1 Eigenvalues ΔE , and tunneling splittings $\Delta\nu$ for the TTg and TTt forms of 1-BuOH and 1-BuOD using quantum chemical calculations: cam-B3LYP/6-311++G(d,p) and MP2/6-311++G(d,p).

	cam-B3LYP/6-311++G(d,p)				MP2/6-311++G(d,p)			
	1-BuOH		1-BuOD		1-BuOH		1-BuOD	
$I_a / \text{u}\text{\AA}^2$	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{MHz}$
E_1	0.0000		0.0000		0.0000		0.0000	859.8
E_2	22.8813	18123.1	19.1775	1013.4	8.6661	16743.1	0.0287	
E_3	23.4859		19.2113		9.2246		4.0799	
E_4	174.1174		135.4585		161.5721		122.0890	
E_5	216.2143		173.2330		237.6280		183.0133	
E_6	235.3979		174.3380		252.4950		183.8000	

【文献】 [1]第 8 回分子分光研究会(神戸)2008. [2]第 2 回分子科学討論会(福岡)2008 1D18. [3]第 2 回分子科学討論会(福岡)2008 2P085. [4]第 9 回分子分光研究会(富山)2009. [5]第 12 回分子科学討論会(福岡)2018 1A16.