

1 ブタンチオールの一変換マイクロ波スペクトル

(神奈川工大*, 総研大**)

田中雄悟*, 川嶋良章*, 廣田榮治**

【序】我々はマイクロ波分光により 2-メチル-1-プロパンチオール(イソブチルメルカブタン)¹⁾を研究し、3つの安定な回転異性体が存在することを明らかにした。今回、2-メチル-1-プロパンチオールと構造異性体であり、多くの回転異性体の存在が予測される 1-ブタンチオール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)(図1)に注目した。C3-C2軸回りに関して *trans*(*T*)型と *gauche*(*G*)型が存在し、C2-C1軸回りに関して、*trans*(*T*)型と *gauche*型：*G*(1)型、*G*(2)型があり、さらに C1-SH軸回りに関して、*trans*(*t*)型と *gauche*型：*g*(1)型、*g*(2)型が存在する。これらの配座の組合せから14個の安定な回転異性体の存在が予想される。安定な配座と分子の内部運動に詳細な知見を得ることを目的として、一変換マイクロ波分光法により 1-ブタンチオールの回転スペクトルを測定し、分子軌道計算の結果と比較した。

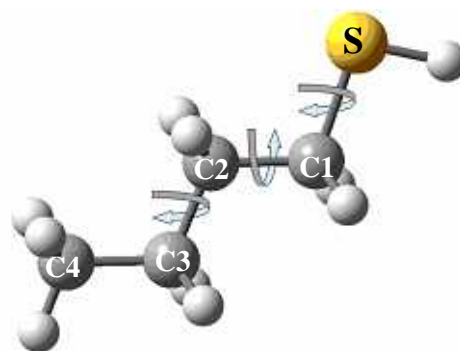


Fig. 1 Molecular structure of 1-butanethiol.

【実験】市販の 1-ブタンチオールをアルゴンで 0.5% に混合希釈し、背圧 3.0 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に導入し測定を行った。8.0 ~ 16 GHz の周波数領域を、0.25 MHz ごとに 20 回積算しながら掃引した。精密測定の際は積算回数を 50 ~ 1000 回とした。³⁴S、¹³C 同位体種は天然存在下で測定した。

【結果】測定周波数領域に観測された吸収線の中、10.2~10.4 GHz に現れた強度の強い 1 組の *a* 型遷移($J=4-3$)をてがかりに $J=3-2, 5-4, 6-5$ の *a* 型遷移を帰属した。さらに 9.2~9.9 GHz に現れた 2 組の *a* 型遷移($J=3-2$)をてがかりに $J=4-3, 5-4$ の *a* 型遷移を帰属し、次いで *b* 型遷移、*c* 型遷移を帰属した。また、8.6~8.9 GHz に現れた強度の弱い 1 組の *a* 型遷移($J=3-2$)をてがかりに $J=4-3, 5-4, 6-5$ の *a* 型遷移を帰属し、*b* 型遷移、*c* 型遷移を帰属した。この 4 種類のスペクトルは、強度の強い順に *T-T-g* 型、*T-G-g*(1)型、*T-G-g*(2)型、*G-T-g*(1)型の回転異性体に帰属した (図2)。

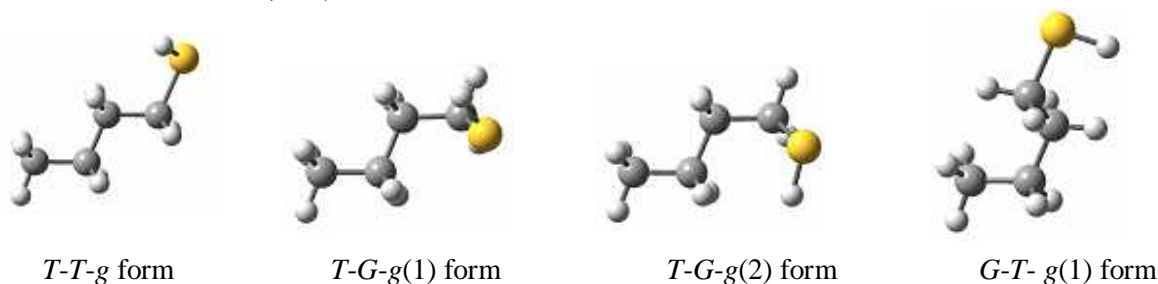


Fig. 2 Four assigned rotational conformers of 1-butanethiol.

$T-T-g$ 型では a 型遷移が二重線として観測された(図 3)。これは SH 基内部回転トンネル効果によって対称状態と逆対称状態に分かれたためである。非対称コマ分子の最小二乗法による解析で $T-T-g$ 型の K 型二重項の周波数が $J = 8$ の ± 9 MHz と計算値からずれていた。これは、対称状態の $J_{l,l-1}$ 準位と逆対称状態の $J_{l,l}$ 準位との間で偶然縮重が occurring していると解釈される。

ab initio MO 計算を MP2/6-311++G(d,p) レベルで行い $T-T-g$ 型 : 0 cm^{-1} , $T-G-g(1)$ 型 : 96 cm^{-1} , $G-G(2)-g(2)$ 型 : 116 cm^{-1} , $T-G-g(2)$ 型 : 128 cm^{-1} , $G-G(2)-g(1)$ 型 : 134 cm^{-1} , $G-T-g$ 型 : 165 cm^{-1} であった。MO 計算から得られた回転定数と双極子モーメント値を表 1 に示した。

$T-T-g$ 型、 $T-G-g(1)$ 型、 $T-G-g(2)$ 型、 $G-T-g$ 型においては実験結果とよく対応する。3 番目、5 番目に安定な構造である $G-G(2)-g(2)$ 型、 $G-G(2)-g(1)$ 型は実験では確認できておらず現在、未帰属線の中に存在を検討。

すべての回転異性体では天然に存在する ^{34}S 同位体種、また $T-T-g$ 型では 4 個の ^{13}C 同位体種の回転スペクトルを検出帰属した。

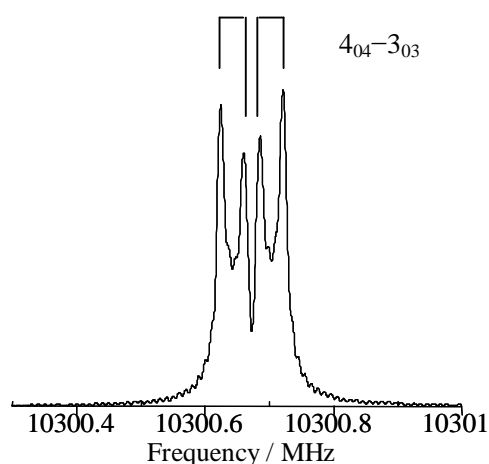


Fig.3 a -type transition of the $T-T-g$ form.

Table I. Obtained rotational constants of four assigned rotational conformers of 1-butanthiol and comparison with the results of *ab initio* MO calculations.

Experimental	$T-T-g$	$T-G-g(1)$	$G-G(2)-g(2)$	$T-G-g(2)$	$G-T-g$	$G-G(2)-g(1)$
A /MHz	16006.58(9)	9196.252(18)	—	9471.52(2)	11646.778(12)	—
B /MHz	1314.105(9)	1667.8767(17)	—	1651.483(3)	1502.0419(16)	—
C /MHz	1261.412(9)	1527.8768(16)	—	1509.461(3)	1420.8129(16)	—
$N(a\text{-type})$	15	15	—	15	18	—
$N(b\text{-type})$	—	6	—	—	6	—
$N(c\text{-type})$	—	2	—	—	6	—
<i>ab initio</i> calculation						
A /MHz	16083	9192	6508	9497	11661	6536
B /MHz	1320	1672	2133	1664	1515	2135
C /MHz	1265	1535	1933	1517	1429	1921
μ_a /D	1.84	-1.15	-0.97	1.57	1.75	-1.78
μ_b /D	0.24	1.21	1.53	0.64	0.80	0.42
μ_c /D	0.71	0.59	-0.01	0.81	0.60	0.56

【参考文献】

¹⁾ 田中雄悟、佐藤明範、川嶋良章、廣田榮治、分子分光研究会 (神戸) 2008.5