

1A12

3-メルカプト-1-プロパノールのフーリエ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】これまでチオール基やヒドロキシ基を含む C₄ 化合物、1-ブタンチオール¹⁾、1-ブタノール²⁾、イソブタンチオール³⁾、イソブタノール⁴⁾をフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法で研究してきた。予想される安定な回転異性体が 14 種類ある 1-ブタンチオールと 1-ブタノールではそれぞれ 7 種類と 6 種類を帰属し、また安定な回転異性体が 5 種類予想されるイソブタンチオールとイソブタノールではそれぞれ 3 種類と 4 種類を帰属・報告した。SH 基を含む分子では C-C-SH 結合軸回りにおいて全て *gauche* 型を取るが、OH 基を含む分子において最安定な異性体は C-C-OH 結合軸回りにおいて *trans* 型であることがわかった。今回、OH 基および SH 基の内部回転特性解明に資するため 3-メルカプト-1-プロパノール [HOCH₂CH₂CH₂SH] を取り上げた。3-メルカプト-1-プロパノールには O-C₁、C₁-C₂、C₂-C₃、C₃-S 結合軸まわりにそれぞれ *trans*(*t*)型、*gauche*(*g*)型、*gauche'*(*g'*)型の 3 つの安定な配座が存在し、組み合わせから 41 種類の安定な回転異性体の存在が予想される。回転異性体の命名は O-C₁、C₁-C₂、C₂-C₃、C₃-S 結合周りの配座により、例えば *TTTt* とした (図 1)。FTMW 分光法で回転異性体の回転スペクトルを観測・帰属したので報告する。

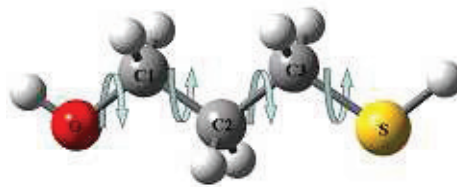


図 1 3-メルカプト-1-プロパノール
(*TTTt* 型)

【実験】市販の 3-メルカプト-1-プロパノールを精製することなしに分子線噴射加熱ノズルに 500 μl 封入して 80°C に加熱し、キャリアーガスに Ar を用いて押圧 3.0 atm で真空チャンバー内に噴射した。7.5 ~ 20.5 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。

【結果と考察】測定周波数領域に観測された吸収線の中、14.7~15.2 GHz に現れた強度の強い 2 組の *a* 型遷移 ($J=6\leftarrow 5$) をてがかりに $J=2\leftarrow 1 \sim J=7\leftarrow 6$ の *a* 型遷移を帰属した。強度の強い方を *set1* とし、強度の弱い方を *set2* とした。さらにこれら 2 組の *b* 型遷移と *c* 型遷移も帰属した。次いで 15.4~16.1 GHz に現れた 1 組の強度の強い *a* 型遷移 ($J=4\leftarrow 3$) をてがかりに $J=2\leftarrow 1$ から $5\leftarrow 4$ の *a* 型遷移を帰属し、これをもとに *b* 型遷移および *c* 型遷移を帰属して、*set3* とした。

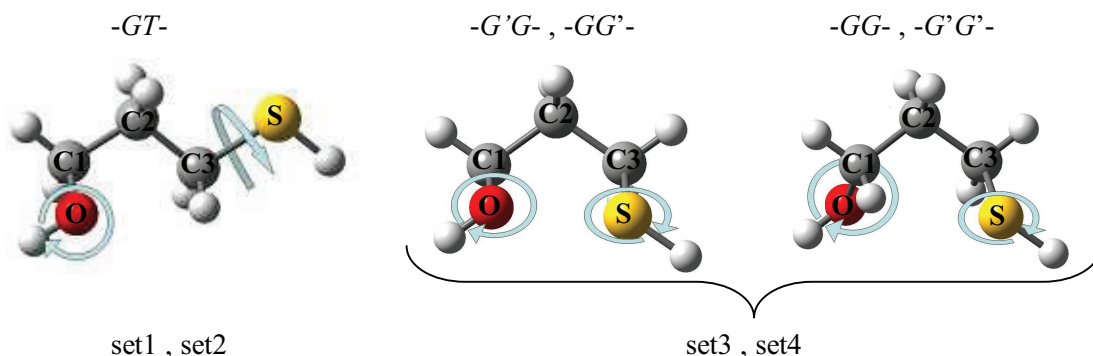


図 2 回転定数から予想される回転異性体

また 15.9~16.7 GHz に現れた強度の強い 1 組の a 型遷移($J=4\leftarrow 3$)をてがかりに $J=2\leftarrow 1$ から $5\leftarrow 4$ の a 型遷移を帰属し、これを set4 とした。測定されたスペクトルの解析には非対称コマ分子のハミルトニアンを用い、最小二乗法により回転定数を決定した (表 1)。得られた回転定数の値から set1 と set2 は C1-C2 結合軸について *gauche* 型、C2-C3 結合軸について *trans* 型と予想される。また、set3 と set4 は C1-C2 結合軸および C2-C3 結合軸について *gauche* 型または *gauche'*型であると考えられる。測定された 4 組に対応する回転異性体を図 2 に示す。

ab initio MO 計算を MP2/6-311++G(d,p)レベルで行った (表 2)。最安定構造は *TGGg'*型である。計算された回転定数、双極子モーメント、擬似慣性欠損($\Delta = I_{cc}-I_{aa}-I_{bb}$)との比較から、set1 を *TGTg* 型、set2 を *TGTg'*型、set3 を *TGGg* 型と結論したが、set4 に対応する回転異性体が見当たらない。逆に最安定と計算されている *TGGg'*型に対応するスペクトルが観測されていないので、MP2 法より水素結合を小さく見積もる密度汎関数法(B3LYP)の結果と比較している。回転異性体の帰属を明確に行うため、重水素置換体種のスペクトル測定・帰属を行う予定である。

表 1 得られた回転定数、測定された遷移の数および擬似慣性欠損

Experimental	set1	set2	set3	set4
A /MHz	12458.10508(14)	12602.712490(10)	7354.7350(6)	7017.02(6)
B /MHz	1540.94272(3)	1524.75491(3)	2039.2945(2)	2139.2223(4)
C /MHz	1454.65376(4)	1452.97864(3)	1896.7916(2)	1940.8310(4)
$N(a\text{-type})$	28	21	18	18
$N(b\text{-type})$	3	4	4	-
$N(c\text{-type})$	3	2	4	-
Δ / $\text{u}\text{\AA}^2$	-21.1	-23.7	-50.1	-47.9

表 2 *ab initio* MO 計算で推定される回転定数、双極子モーメントおよびエネルギーの相対値

MP2/6-311G++(d,p)	<i>TGTg</i>	<i>TGTg'</i>	<i>TGGg</i>	<i>TGGg'</i>
A /MHz	12508	12713	7252	6615
B /MHz	1555	1535	2083	2323
C /MHz	1465	1461	1934	2048
Δ / $\text{u}\text{\AA}^2$	-20.3	-23.2	-51.0	-47.2
μ_a / D	2.73	2.89	-1.10	2.51
μ_b / D	1.89	0.97	0.87	0.16
μ_c / D	1.45	0.43	1.57	-0.78
ΔE / cm^{-1}	219	228	56	0

【参考文献】

- ¹⁾第 2 回分子科学討論会(福岡) 2008.9 ²⁾第 2 回分子科学討論会(福岡) 2008.9
³⁾第 8 回分子分光研究会(神戸) 2008.5 ⁴⁾第 9 回分子分光研究会(富山) 2009.5