

2P008

イソプロピルメチルスルフィド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*) ○咲枝佳佑*, 田中雄悟*, 川嶋良章*, 廣田榮治**

【序】これまで 2-メチル-1-プロパンチオール(イソブチルメルカプタン)¹⁾、1-ブタンチオール²⁾をフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光法で研究し、それぞれ、予想される安定な回転異性体 5 個、14 個のうち、3 個、7 個の回転異性体の存在を確認した。今回はこれらの構造異性体であるイソプロピルメチルスルフィド $[(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_3]$ (図 1) に注目し、*trans*、*gauche* の 2 つの安定な配座が予想される (図 2)。

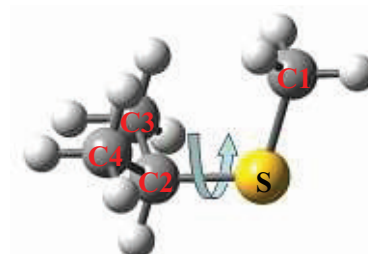


図 1 イソプロピルメチルスルフィドの分子構造

この 2 つの回転異性体の存在を確認すること、イソプロピルメチルエーテル $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3]$ を同時に取り上げ、O、S に結合したメチル基の内部回転障壁がどの程度異なるかを明らかにすることを目的とした。

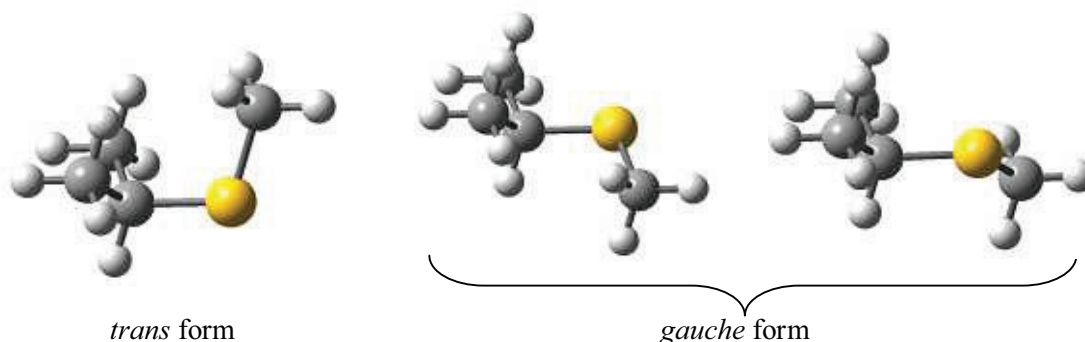


図 2 イソプロピルメチルスルフィドの回転異性体

【実験】市販のイソプロピルメチルスルフィドをアルゴンで 0.5 % に混合希釈し、背圧 3 atm で分子線噴射ノズルから真空チャンバー内に噴射し、回転スペクトルを測定した。5~23 GHz の周波数領域を 0.25 MHz ごとに 20 回積算、精密測定では 100~1000 回積算して行なった。

【結果】測定周波数領域に観測された吸収線の中、8.5~13.5 GHz に現れた強度の強い *b* 型 *Q* 枝 ($K_a=2\leftarrow 1$) 遷移を手がかりに強度の強い *b* 型遷移 56 本と *a* 型遷移 16 本、*c* 型遷移 33 本を帰属した。また、残りのスペクトルから *a* 型 *R* 枝遷移を手がかりに、*a* 型遷移 16 本と *c* 型遷移 47 本を帰属したが、*b* 型遷移は観測されなかった。得られた回転定数を分子構造から推定した値と比較して前者を *gauche* 型、後者を *trans* 型であると判定した。

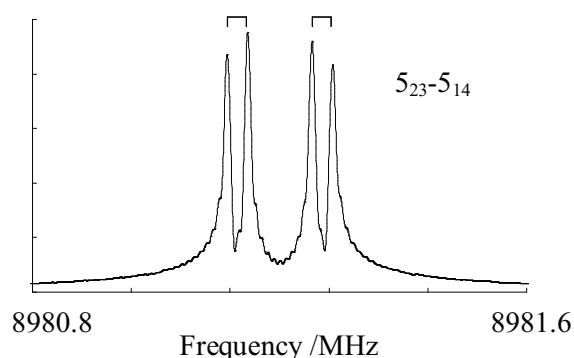


図 3 *gauche* 型の *b* 型遷移のスペクトル

2種の回転異性体で得られた回転定数を表1に示す。得られたスペクトルのすべてが二重線として観測された。図3に一例を示す。このことは、S-CH₃のメチル基の内部回転により各回転状態がA状態とE状態に分かれるためである。さらに、*trans*型の場合には、AE分裂のほかに、新しい吸収線が1MHz以内に現れることがわかった。K型二重項が内部回転分裂と同じくらい小さくなってくると、K型二重項の波動関数は互いに混合し、新しい遷移が測定されたものと推察される。

ab initio MO計算をMP2/6-311++g(d,p)レベルで行った。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。回転定数の計算値は*gauche*型、*trans*型ともに、実験値とよく一致した。現在、同位体種¹³C、³⁴Sのスペクトル帰属を行っている。

メチル基の内部回転障壁 V_3 の値は*gauche*型と*trans*型でそれぞれ599(6)cm⁻¹と581(16)cm⁻¹と得られた。O原子とS原子に結合したメチル基の内部回転障壁 V_3 を比較するため、類似分子の V_3 の値を表2に示した。表2からCH₃SHを除くとS原子に結合したメチル基の V_3 の値がO原子の値より小さいことが分かった。イソプロピルメチルエーテル [(CH₃)₂CHOCH₃]の回転スペクトルは中川等によって*gauche*型のみが測定、報告されている。この分子の*trans*型の測定・帰属を検討している。

表1. 実験による回転定数、スペクトル本数と *ab initio* MO計算による回転定数、双極子モーメント

Experimental	<i>gauche</i>	<i>trans</i>
A /MHz	6039.365(5)	5105.397(6)
B /MHz	2777.5028(15)	2774.419(6)
C /MHz	2128.1609(18)	2578.416(5)
N(a-type)	16	16
N(b-type)	56	-
N(c-type)	33	47
<i>ab initio</i>	Calculation	
A /MHz	6049	5100
B /MHz	2804	2788
C /MHz	2136	2599
μ_a /D	-0.27	1.58
μ_b /D	1.53	0
μ_c /D	0.97	0.94
ΔE /cm ⁻¹	0	192.3215

表2. 類似分子でのS原子とO原子に結合したメチル基の内部回転障壁 V_3 の値

Molecule	Experimental	V_3 (cm ⁻¹)
(CH ₃) ₂ CHSCH ₃	<i>gauche</i>	599(6)
	<i>trans</i>	581(16)
CH ₃ SH		445.34(37)
(CH ₃) ₂ S		745.47
CH ₃ CH ₂ SCH ₃		724.1
(CH ₃) ₂ CHOCH ₃	<i>gauche</i>	603.4
	<i>trans</i>	-
CH ₃ OH		374.10(11)
(CH ₃) ₂ O		944.46
CH ₃ CH ₂ OCH ₃		924.5

【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
- 2) 田中雄悟、川嶋良章、廣田榮治、分子科学討論会（福岡）2008.9
- 3) J.Nakagawa, M.Imachi, M.Hayashi, *J. Mol. Spectrosc.* 112, 201 (1984)