

2A16

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(第2報)

(神奈川工大*, 総研大**) ○川嶋良章*, 咲枝佳佑*, 廣田榮治**

【序】昨年イソプロピルメチルスルフィド [(CH₃)₂CHSCH₃] の回転スペクトルを、C2-S 結合軸に関して *trans*、*gauche* の2個の安定配座 (図1) に帰属したことを報告した。¹⁾ さらに *trans* では *A*, *E* に分裂した吸収線にサテライトが 1MHz 以内に伴っていることを見出した。今回 *gauche* と *trans* のスペクトルを詳細に測定し、分裂の原因を考察したので報告する。²⁾

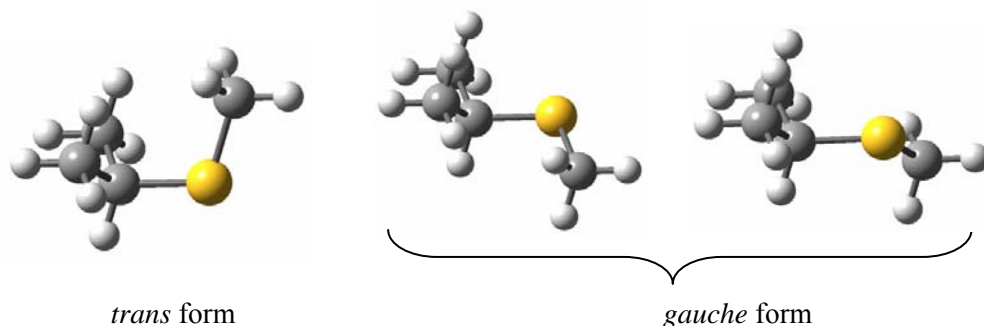


Fig.1 Two rotational isomers of isopropylmethylsulfide(IPMS)

【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 回積算して掃引し、精密測定では 100~1000 回積算した。

【結果と考察】*gauche* では、*K* 型二重項分裂が内部回転分裂と同程度になると、*K* 型二重項が混合し、見かけ上 *c* 型選択側に従う禁制遷移が観測される。

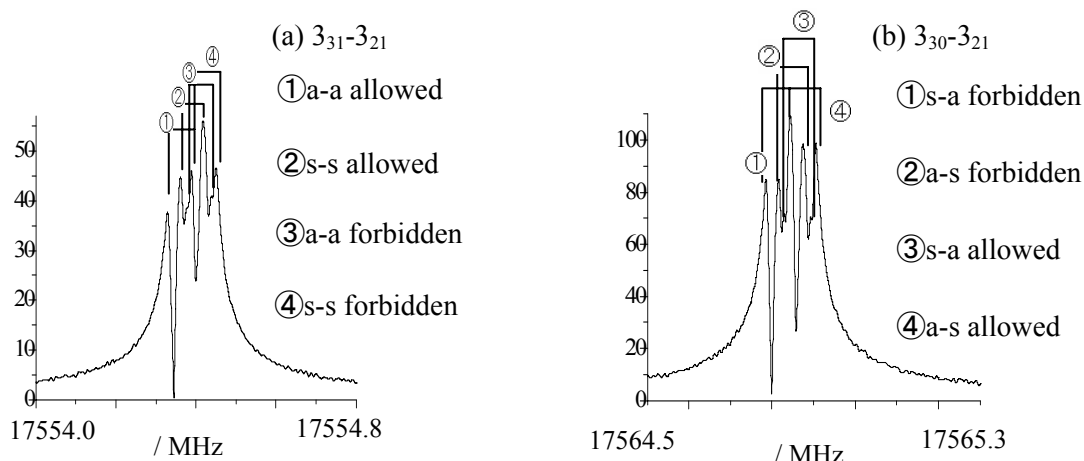


Fig.2 Observed transitions in the *E* states of the *gauche* IPMS, (a) 3₃₁-3₂₁, (b) 3₃₀-3₂₁

解析には、次の Hamiltonian 行列を用いた。ただし *F* : 内部回転の 1 次項

$$\begin{bmatrix} -\Delta + \delta & F & 0 & iQ \\ F & -\Delta - \delta & -iQ & 0 \\ 0 & iQ & \Delta + \delta & F \\ -iQ & 0 & F & \Delta - \delta \end{bmatrix}$$

Δ : トンネル分裂

δ : *K* 型 2 重項分裂

iQ : *s* 状態と *a* 状態間の相互作用 ; $-iQK_a$

A 状態および E 状態でのエネルギー準位は次のように表される。

$$A \text{ state, } F = 0, \quad E = \pm\sqrt{(\delta \pm \Delta)^2 + Q^2}$$

$$E \text{ state, } \quad E = \pm\sqrt{(\sqrt{\delta^2 + F^2} \pm \Delta)^2 + Q^2}$$

$F = -3.66\text{MHz}$ 、 $\delta = 7.471\text{MHz}$ ($J=3$)、 $= 51.74\text{MHz}$ ($J=4$)を代入すると、A 状態で $\Delta \leq 0.001\text{MHz}$ 、 $iQ = 6.47\text{MHz}$ 、E 状態で $\Delta = 0.001 \sim 0.002\text{MHz}$ 、 $iQ = 9.05\text{MHz}$ を得た。A 状態と E 状態で iQ の値が大きく異なるのは、メチル基内部回転による Coriolis 相互作用のためと考えられる。

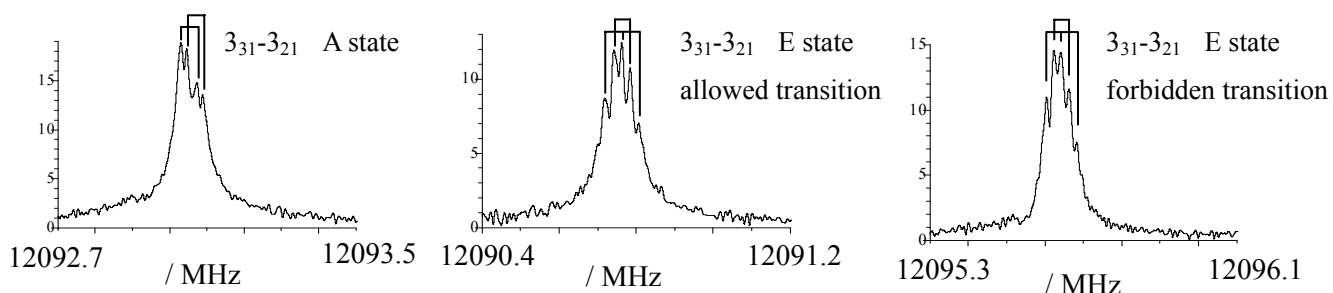


Fig 3 Observed transitions, including forbidden transitions, of the A and E states in the *trans* of IPMS

図 3 は *trans* A 状態 $3_{31}-3_{21}$ 、E 状態 $3_{31}-3_{21}$ の許容遷移と禁制遷移である。図からわかるように A 状態の吸収線の高周波数側にサテライトと思われる線が測定されており、E 状態では許容遷移と禁制遷移の両側にサテライトと思われる吸収線が観測されている。表 1 に *ab initio* MO 計算で求めた IPMS の基準振動数を示す。今回、IPMS で観測、記録された吸収線は、C(isop)–S 振れ振動励起状態のサテライトで、イソプロピル基の 2 個のメチル基および S 原子についてのメチル基との相互作用 (gear motion) により擾動を受けたスペクトルと思われる。IPMS と深い関連のあるイソプロピルメチルエーテル (IPME) については、中川等によって *gauche* のみが検出されているが³⁾、測定を *trans* に拡大し、サテライトを観測、解析して、両回転異性体の内部運動を対比することは興味深い。

Table 1 Five lowest vibrational modes and their vibrational frequencies of IPMS (cm^{-1})

振動モード	<i>trans</i>	<i>gauche</i>
C(isop)–S torsion	36	68
CH ₃ –S internal rotation	175	164
C(isop)–S–CH ₃ bending	240	238
Isop anti-gear CH ₃ internal rotation	246	217
Isop gear CH ₃ internal rotation	267	270

【参考文献】

¹⁾ 咲枝佳佑、田中雄悟、川嶋良章、廣田榮治、分子科学討論会 (名古屋) 2009.9.

²⁾ E. Hirota, K. Sakieda, Y. Kawashima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8398.

³⁾ J. Nakagawa, M. Imachi, M. Hayashi, *J. Mol. Spectrosc.* 112, (1984) 201.