

2A17

tert-ブチ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¹, 総研大²) ○渡邊 僚¹, 宮崎 渚¹, 川嶋 良章¹, 廣田 榮治²

【序】昨年、イソプロピルメチルスルフィド (IPMS)には2種類の回転異性体 *gauche* と *trans* があり、それらのスペクトルは CH₃ 内部回転により *A,E* 分裂すること¹⁾、さらに *trans* ではサテライトが 1MHz 以内に現れることを報告した²⁾。本研究は *tert*-ブチルメチルスルフィド (TBMS) (図1) を取り上げ、IPMS と同様の分裂を示すか否か検証すること、また同位体置換種を測定して分子構造を決定し、すでに R.D.Suenram らによって研究されている (CH₃)₃COCH₃ (MTBE)³⁾ と比較することを目的とした。

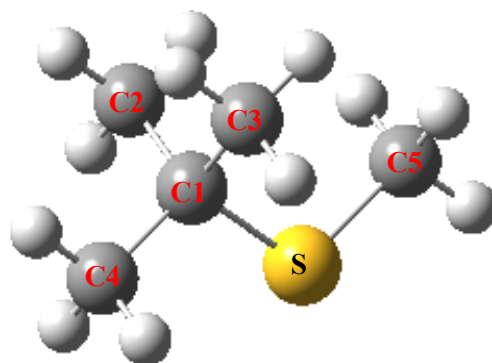


図1 *tert*-ブチルメチルスルフィドの分子構造

【実験】市販の *tert*-ブチ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 2 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 回積算掃引し、精密測定では 100~5000 回積算した。

【結果】測定周波数領域に観測された吸収線の中、15GHz 近辺の *b* 型 *Q* 枝 ($K_a=5\leftarrow 4$) 遷移と 8 GHz 近辺の *a* 型 *R* 枝 ($J=2\leftarrow 1$) 遷移を手がかりに、*a* 型遷移 22 本と強度の強い *b* 型遷移 103 本を帰属した。低い K_a の *c* 型遷移を探したが観測されなかった。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、観測スペクトルが *tert*-ブチルメチルスルフィドによるものであると判定した。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。この分裂は S-CH₃ のメチル基内部回転による *A,E* 分裂に対応している。

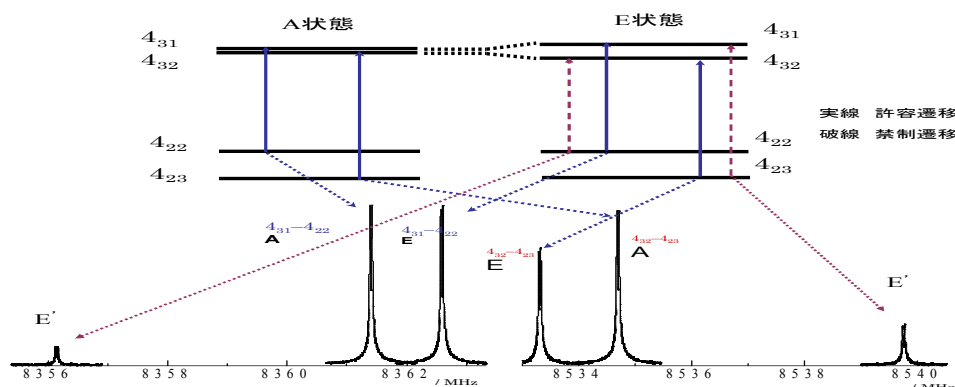


図2 *A,E* 分裂と禁制遷移

また $K=3$ および 4 の K 型二重項分裂は内部回転分裂と同程度の大きさであり、見かけ上 c 型選択則に従う禁制遷移が観測された。 A , E 分裂と禁制遷移のスペクトルを図 2 に示した。しかし IPMS で測定されたサテライトは TBMS では検出できなかった。

禁制遷移を含め、測定されたすべての遷移を用いて最小二乗法を行い、得た分子定数を表 1 に示した。 *ab initio* MO 計算を MP2/6-311++g(d,p) レベルで行い、回転定数を計算した。実験値をよく再現している。現在、同位体種 ^{13}C 、 ^{34}S 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 $583.5(9)\text{cm}^{-1}$ と決定した。表 2 に関連分子で O 原子あるいは S 原子に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3 を比較のため示した。 V_3 の値は O, S 両シリーズで類似の振る舞いを示し、興味深い。

表 1. TBMS の分子定数：観測値と計算値の比較

	Experimental	mp2/6-311++g(d,p)
A/MHz	3750.43184(88)	3764.45
B/MHz	2134.15765(81)	2144.3
C/MHz	1968.55390(74)	1975.92
Δ_J/kHz	0.310(71)	—
Δ_{JK}/kHz	1.466(82)	—
Δ_K/kHz	-1.156(12)	—
δ_J/kHz	-0.0291(34)	—
δ_K/kHz	0.2531(98)	—
$\theta_a/^\circ$	44.9(5)	46.52
$\theta_b/^\circ$	45.0(5)	43.47
$\theta_c/^\circ$	(90.00)	(90.00)
F_0/GHz	(163.944)	-152.7
V_3/cm^{-1}	583.5(9)	568.8
σ/kHz	35.6	—
$N(a\text{-type})$	22	μ_a/D 0.73
$N(b\text{-type})$	103	μ_b/D 1.63
$N(c\text{-type})^*$	17	μ_c/D 0.0

*禁制遷移

【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 2P008
- 2) 川嶋良章、咲枝佳佑、廣田榮治 分子科学討論会 (大阪) 2010.9 2A16
- 3) R.D.Suenram, F.J.Lovas, W.Pereyra, G.T.Fraser, A.R.H Walker, *J. Mol. Spectrosc.* 181 (1997) 67.

表 2. 類似分子での S 原子あるいは O 原子に結合したメチル基の内部回転ポテンシャル障壁 V_3

Molecule	Experimental	$V_3(\text{cm}^{-1})$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHSCH}_3$	<i>gauche</i>	599(6)
	<i>trans</i>	581(16)
CH_3SH		445.34(37)
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$		745.47
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$		724.1
$(\text{CH}_3)_3\text{CSCH}_3$		583.98
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3$	<i>gauche</i>	603.4
	<i>trans</i>	-
CH_3OH		374.10(11)
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$		944.46
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$		924.5
$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$		498.6(30)