

1-Pentanethiol のフーリエ変換マイクロ波スペクトル

上智大院理工
○鈴木鴻次郎, 久世信彦, 川嶋良章

Fourier Transform Microwave Spectra of 1-Pentanethiol

○Kojiro Suzuki, Nobuhiko Kuze, Yoshiyuki Kawashima
Department of Material and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 Rotational spectra of the 1-pentanethiol (1-C₅SH) were observed using a Fourier transform microwave spectrometer. Four sets of the 1-C₅SH were assigned by combined with the quantum chemical calculations. The small splittings for the *a*-type transitions of the set 1 were observed due to the torsional motion of the SH group and the internal rotation of the CH₃ group of the *TTTg* conformer of the 1-C₅SH. For set 2, *a*-, *b*-, and *c*-type transitions were observed and assigned as to *TTGg'* conformer. Only *a*-type transitions of the 3 and 4 sets were observed and analyzed by the *S*-reduced Hamiltonian. The obtained rotational constants of the sets 3 and 4 agreed with the calculated values of the *TGTg/TGTg'* and *GTTg/GTTg'*, respectively.

【序】 これまで直鎖状のアルコールやチオールは系統的に研究されており[1]、チオールに関してはSH基のゴーシュ型が安定であることが報告されている。さらに直鎖状のチオールである1-Pentanethiol (1-C₅SH) のゴーシュ型にはトンネル効果による分裂も期待されている。そこで本研究では、フーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光計での測定と量子化学計算によりこの分子の回転スペクトルを解析し回転定数と立体配座を求めたので報告する。

【実験】 アルゴンで市販の1-C₅SHを0.3%に混合希釈し、背圧2.0 atmでパルスノズルから真空チャンバー内に試料ガスを噴出させ分子線を得た。0.25 MHzごとに20回積算しながら周波数領域7.0~18.0 GHzで掃引し、精密測定は各スペクトル線に対し50-300回の積算とした。

【理論】 1-C₅SHの2つのC-C-C-C、C-C-C-S、およびC-C-S-Hの二面角について *trans* および2種の *gauche* 配座を考慮すると計81種類の構造が考えられる。Gaussianプログラムで計算レベルMP2/cc-pVDZの *ab initio* 計算を行い、結果を整理して鏡像関係を除くと41種類の構造異性体が存在することがわかった。

【結果・考察】 測定周波数領域に観測された吸収線の中、7.6~8.1 GHzに現れた強度の強い1組の *a* 型遷移 ($J = 4 \leftarrow 3$) を手掛かりとし、1.5 GHzごとに現れた $J = 5 \leftarrow 4$ 、 $6 \leftarrow 5$ 、 $7 \leftarrow 6$ の *a* 型遷移を帰属した。*a* 型遷移は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ており、メチル基の内部回転も重なっているため、複수에分裂したスペクトル線が観測された。このスペクトルは *TTTg* (Fig.1 左上) の回転異性体に帰属した。さらに7.8~8.1 GHzに現れた *a* 型遷移 ($J = 4 \leftarrow 3$) を手掛かりに $J = 5 \leftarrow 4 \sim 9 \leftarrow 8$ までの *a* 型遷移を帰属し、*b* 型と *c* 型遷移を帰属した。このスペクトルは *b* 型と *c* 型遷移が同じくらいの強度で測定されていることから、*TTGg'* (Fig.1 右上) に帰属した。8.8~9.0 GHzに現れた *a* 型遷移 ($J = 5 \leftarrow 4$) から、 $J = 6 \leftarrow 5 \sim 9 \leftarrow 8$ までの *a* 型遷移を帰属した。このスペクトルは量子化学計算の回転定数の値から *TGTg* か *TGTg'* (Fig.1 左下) に帰属すると考えた。さらに8.9~9.1 GHzに現れた *a* 型遷移 ($J = 5 \leftarrow 4$) から、 $J = 6 \leftarrow 5 \sim 9 \leftarrow 8$ までの *a* 型遷移を帰属した。このスペクトルも量子化学計算

の結果から、*GTTg*(Fig.1 右下)あるいは *GTTg'*に帰属すると考えられるが、*b* 型遷移と *c* 型遷移が帰属されていないため現在検討中である。

測定された遷移周波数は非対称コマ分子の *S*-reduced ハミルトニアンを用いて解析した。得られた分子定数と帰属した構造の *ab initio* 計算の結果を Table1 に示した。帰属できていない遷移や構造が多く残っているため、未帰属線の整理を行っている。

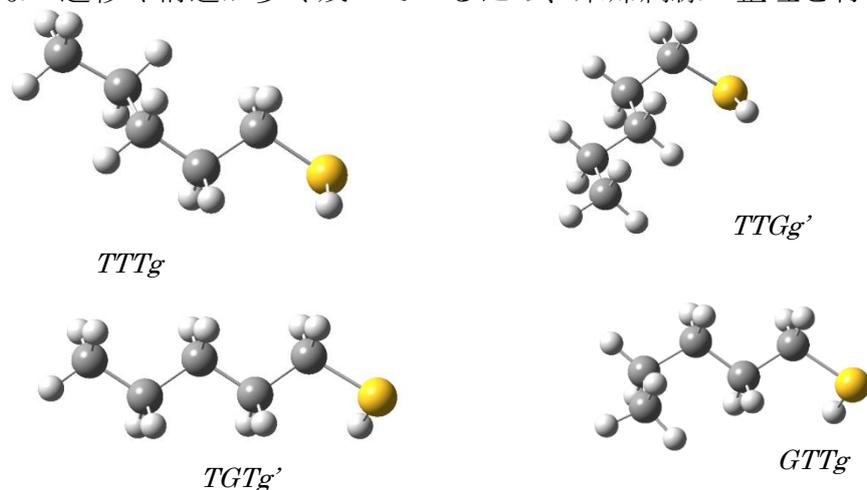


Fig.1 Four assigned rotational conformers of 1-C₅SH

Table1. Obtained rotational and centrifugal distortion constants of four conformers of 1-C₅SH and comparison with the results of *ab initio* calculations.

Experimental	<i>TTTg</i>	<i>TTGg</i>	<i>TGTg'</i>	<i>GTTg</i>
<i>A</i> /MHz	14416(45)	6641.52792(84)	9927.0(21)	7933.26(16)
<i>B</i> /MHz	792.89343(69)	1022.540764(98)	900.35563(26)	933.27779(15)
<i>C</i> /MHz	772.58202(76)	935.441995(92)	864.79264(25)	879.75237(14)
<i>D_J</i> /kHz	0.0372(34)	0.18120(56)	0.0782(12)	0.10337(32)
<i>D_{Jk}</i> /kHz	-0.74(13)	-3.403(15)	-2.795(52)	-2.021(15)
<i>D_k</i> /kHz	—	35.07(19)	—	—
<i>d_J</i> /kHz	—	-0.03749(48)	—	-0.01792(47)
<i>N</i> (<i>a</i> -type)	35	35	30	36
<i>N</i> (<i>b</i> -type)	—	13	—	—
<i>N</i> (<i>c</i> -type)	—	4	—	—
<i>ab initio</i> calculation				
<i>A</i> /MHz	14274.01	6520.77	9890.32	7822.41
<i>B</i> /MHz	787.26	1024.48	896.52	931.92
<i>C</i> /MHz	767.07	933.67	859.89	876.07
μ_a /D	1.69	0.75	1.53	1.59
μ_b /D	0.09	1.44	0.78	0.79
μ_c /D	0.74	0.48	0.61	0.62

【参考文献】

- [1] 田中雄悟, 川嶋良章, 廣田榮治 第2回分子科学討論会, 1D18(2008)