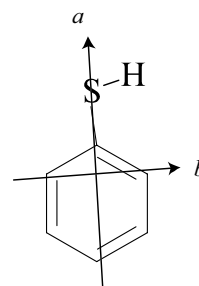


## チオフェノールのマイクロ波分光

(東大院農<sup>1</sup>, 上智大学・理工<sup>2</sup>)城野 亮太<sup>1</sup>, 津田 一考<sup>2</sup>, 山崎 あかね<sup>2</sup>, 廣瀬 勝己<sup>2</sup>, ○恩田 正雄<sup>2</sup>

【序】ヒドロキシル基(-OH)とメルカプト基(-SH)は生体内に多く含まれ、それぞれ水素結合、ジスルフィド結合としてタンパク質の三次元立体構造を形成する上で重要な役割を果たしている。その結合の違いはそれぞれの基の内部回転ポテンシャルに関係している。比較として、ここではベンゼン一置換体を取りあげた。フェノールのマイクロ波スペクトルは詳細に研究され、平面構造 ( $r_s$ ) および分子内回転障壁  $V_2=1190 \text{ cm}^{-1}$  が決定されている。チオフェノールについてはJohansson[1]によりシュタルク変調型マイクロ波分光、Larsenら[2]により遠赤外スペクトルが観測されている。LarsenはQuade[3]の解析方法を用いて、チオフェノールの障壁  $V_2=267 \text{ cm}^{-1}$  を決定した。本研究ではチオフェノール及び[7-D]チオフェノールの回転スペクトルを分子流型フーリエ変換マイクロ波分光により測定し、分子定数を求めた。



【実験】測定周波数領域は 7-12 GHz、周波数の精度は約 4 kHz である。試料が数%の Ar 混合気体を押し圧 1.5 気圧のもとでマイクロ波伝播方向に噴射した。積算回数は 500~1600 回である。d 化体は重水との混合により得た。

【結果】チオフェノールの a-型遷移を計 12 本観測し、その全てが 2 つに分裂していた (ドップラー分裂を除く)。一方[7-D]チオフェノールは  $4_{32}-3_{31}$  のみ分裂を示した。この a-型遷移の分裂は擬対称こま内部回転子の解析方法では説明がつかないものである。一方フェノールの場合はずべての b-型遷移がおよそ 110MHz 分裂して測定され、障壁が求められている。チオフェノールのスペクトルの例を Fig. 1 に、その帰属結果を Table 1 に示す。低振動数側遷移の状態を I に、高振動数側を II と呼ぶことにする。なおチオフェノールの b-型遷移は観測できなかった。

Table 1 Observed Spectra of Thiophenol and [7-D]Thiophenol (MHz)

Transition	Ph-SH(I)		Ph-SH(II)		split	Ph-SD		
	Obs.	O-C	Obs.	O-C		Obs.	O-C	
$2_{02}-1_{01}$	5596.1667	0.0397	5596.1872	-0.0143	0.0205			
$2_{12}-1_{11}$	5271.0239	0.0659	5271.0414	-0.0221	0.0175			
$3_{03}-2_{02}$	8340.9448	0.0077	8341.0949	0.0066	0.1501	8191.6665	-0.0061	
$3_{12}-2_{11}$	8932.6643	0.0537	8932.6729	0.0348	0.0086			
$3_{13}-2_{12}$	7893.4086	0.0281	7893.5835	0.0351	0.1749	7752.6410	0.0159	
$4_{04}-3_{03}$	11024.9025	-0.0143	11025.1700	-0.0160	0.2675	10828.0013	-0.0135	
$4_{22}-3_{21}$	11428.7515	-0.1388	11428.7630	-0.1041	0.0115	11223.0685	-0.0021	
$4_{32}-3_{31}$	11275.9447	0.0119	11276.0390	0.0187	0.0943	11073.4570	11073.4720	-0.0251
$4_{14}-3_{13}$	10501.3178	0.0407	10501.5774	0.0601	0.2596	10314.1281	0.0141	
$4_{13}-3_{12}$	11883.0758	0.0511	11883.1299	0.0469	0.0541	11669.0360	0.0259	
$4_{23}-3_{22}$	11218.5704	0.0302	11218.6981	0.0286	0.1277	11017.3583	-0.0067	
$5_{05}-4_{04}$	13636.6199	-0.0805	13637.0680	-0.0588	0.4481			

それぞれの状態について、スペクトル線を Watson の A reduced Hamiltonian を用いて fit した結果を Table 2 に示す。

【分子構造】慣性欠損の値は他の一置換ベンゼンと比べ大きな値であった。(C6H5OH : -0.0299, C6H5OD : -0.0481, C6H5NO : -0.146 uÅ<sup>2</sup>) また、Kraitchmanの式よりメルカプト基水素原子のr<sub>s</sub>座標を状態 I および II について求めた。(Table 3) いずれの状態でも|c|が計算誤差を越えてゼロでなかった。しかしながら、得られた慣性欠損値と|c|からは平衡構造が平面とは断定できない。おそらく大振幅振動の影響と思われる。

【分子軌道法計算】HF/6-31G から各種レベルの Gaussian 計算を行った。最適化構造が平面であったのは MP2/cc-pV(T+d)Z および B3LYP/6-31G と 6-31G(d)であった。MP2 については 6-31G と 6-31G(d)と cc-pV(T+d)Z の三者では非平面または平面と大きな違いがあった。今回の計算では唯一 B3LYP が平面平衡構造を安定的に示した。B3LYP/cc-pV(T+d)Zによるポテンシャル形はFig 2の様であり、Larsen らの遠赤外スペクトルの解析結果と障壁の高さを含めほぼ一致した。

【結論】チオフェノールは平面構造をとるが、メルカプト基の面外ねじれ振動の振幅は比較的大きいと思われる。以上から、全ての a-型回転遷移が 2 本に分裂した原因は、平面平衡構造をとる 2 つの version の間のトンネル効果によるものと考えられる。なお内部回転障壁V<sub>2</sub>はフェノールに比べ約 1/5 である。現在チオフェノールのCNPIグループをC<sub>2v</sub>(M)と想定し解析中である。

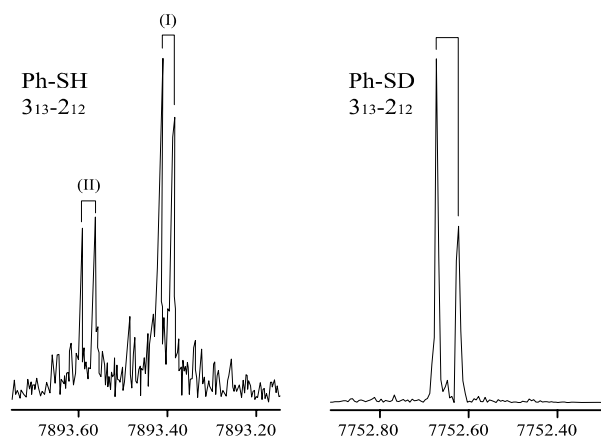


Fig.1 Spectrum of Thiophenol and [7-D]

Table 2 Rotational constants of Thiophenol and [7-D]Thiophenol

	Ph-SH(I)	Ph-SH(II)	Ph-SD
A/MHz	5587.93(80)	5589.96(62)	5492.92(33)
B/MHz	1577.7562(98)	1577.7472(76)	1549.1908(34)
C/MHz	1231.0673(95)	1231.1054(74)	1209.2459(32)
$\Delta I / \text{u}\text{\AA}^2$	-0.235(32)	-0.217(25)	-0.298(13)
$\Delta I = I_c - I_a - I_b$			1 $\sigma$

Table 3 r<sub>s</sub> coordinate of Thiophenol

	Ph-SH(I)	Ph-SH(II)
a /Å	2.420(4)	2.417(3)
b /Å	1.253(7)	1.264(7)
c /Å	0.17(5)	0.20(4)
		2.5 $\sigma$

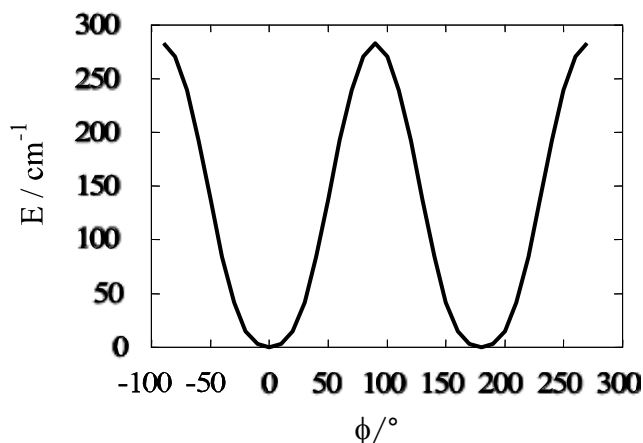


Fig.2 B3LYP / cc-pV(T+d)Z calculation

#### 参考文献

- [1]K.I.Johansson et al.,Ark.Fys.,33(1966)313
- [2]N.W.Larsen and F.M.Nicolaisen.,J.Mol.Struct.,22(1974)29
- [3]C.R.Quade.,J.Chem.Phys.,47(1967)1073