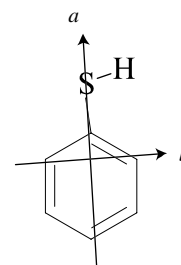


チオフェノールのマイクロ波分光

(上智大理工¹, 神奈川工大², 東大院農³)城野 亮太³, 日野亜矢子¹, ○恩田 正雄¹, 豊谷 仁男², 川嶋良章²

【序】チオフェノールのSH基内部回転運動については、Larsenらにより遠赤外領域のねじれ振動数が測定され、その分裂より回転障壁が $V_2=267\text{ cm}^{-1}$ と報告されている[1]。Johanssonらはシュタルク変調型マイクロ波分光により平衡平面構造を報告している[2]。我々はこれまでフーリエ変換マイクロ波分光 (FTMW) を行い、スペクトル線の分裂よりSH基の内部回転ポテンシャルについて報告してきた[3]。本研究では8種の同位体についてスペクトル線の分裂を詳細に測定し内部回転ポテンシャルおよび分子構造に関する知見を得ることを目的とした。



【実験】測定周波数領域は5~20 GHzである。加熱ノズルに試料を詰めて、常温でArとの混合気体を押し圧1気圧でマイクロ波伝播方向に分子線として噴射した。親分子、³⁴S種、7-d種(SD)および6個の¹³C種を測定した。SD種は重メタノールとの交換反応により合成し、他の同位体種は天然存在比で測定した。測定は神奈川工科大学のFTMW分光器を用いた。

【結果と考察】フェノールのOHによる回転スペクトル線の分裂はMSグループG₄のA₁(基底、+状態とよぶ)とB₂状態(-)によるものとされている[4]。Pedersenらはb型遷移の分裂(~111MHz)より回転障壁を $V_2=1175(20)\text{ cm}^{-1}$ と報告している[5]。

チオフェノールの V_2 はフェノールの約1/4であり、同様の解析よりb型遷移には数GHzの大きな分裂が、a型は1MHz程度と予想された。すでにノーナル種、³⁴S種、1位と4位の¹³C種のa型遷移については分裂幅1MHz以下の2重帯を測定している。それらには強度交替(10:6)が観測され、G₄モデルを支持するものであった。

残り4個の¹³C種およびSD種では分裂が見られなかった。

SD種のb型遷移(R,Q枝とも)分裂幅22.23

±1.5MHzの回転量子数にほとんど依存しない2重帯として観測された。そうち6本に

ついては重水素核による超微細構造が測定され核四極子結合定数を表1のように決定した。平面構造およびSD結合方向を主軸(z)と仮定すると χ_z は通常の値であったが、非対称度がやや大きいようである。

4(0,4)-(0,3) lower of C₆H₅SD

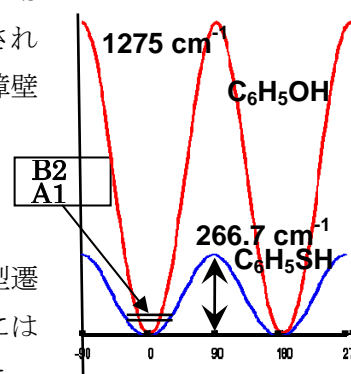
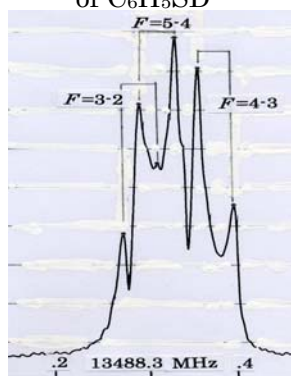


Table1 Quadrupole coupling constants of C₆H₅SD

A/MHz	5488.87(12)
B/MHz	1549.23(1)
C/MHz	1209.257(8)
X _{aa} /MHz	-0.023(43)
X _{bb} -X _{cc} /MHz	0.27(10)
X _x /MHz	-0.026
X _y /MHz	0.148
X _z /MHz	-0.122
η	0.65

測定された遷移周波数（2重帯は平均値）を通常非対称コマ分子のハミルトニアンで合わせることはできなかった。 V_2 ポテンシャルを仮定した内部回転運動の摂動計算により、表2の分子定数を決定した。親分子についてはa-およびb-型遷移の帰属には疑義はないが、かなりの遷移について測定周波数との残差は測定精度を越えている。回転状態間の反発がみられ、新たな相互作用項の導入を検討している。また、2位と6位の ^{13}C 種および3位と5位の ^{13}C 種でも同様な反発が起きていることが分かった。現段階では、分子は C_{2v} 対称性を持つ平面平衡構造をとり、SHのa軸周りの内部回転運動と分子の回転の相互作用は大きく、8種の原子の r_s 座標より構造を議論することはできない。

Table2 Molecular constants of thiophenol

	normal	SD	34S	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
A/ MHz	5588.917 (56)	5492.494 (17)	5586.3 (31)	5588.8 (36)	5501.5 (67)	5494 (11)	5589.0 (31)	5496 (11)	5500.5 (67)
B/ MHz	1577.762 (21)	1549.210 (11)	1530.810 (40)	1576.749 (51)	1577.566 (98)	1564.74 (16)	1551.652 (41)	1564.90 (16)	1577.523 (98)
C/ MHz	1231.070 (20)	1209.2217 (10)	1202.318 (37)	1230.512 (47)	1226.681 (90)	1218.94 (15)	1215.117 (38)	1219.21 (15)	1226.505 (91)
$\Delta/u\text{\AA}^2$	-0.2189(43)	-0.29205	-0.2687	-0.2405	-0.2267	-0.3617	-0.2180	-0.3870	-0.1931
σ /kHz	59.5176	0.0197	2.5411	3.634	6.567	18.11	2.37	18.11	6.567
a-type	32	21	19	20	20	20	20	20	20
Split /MHz	Doublet 0.1~0.8	No	Doublet 0.02~1.17	Doublet	No	No	Doublet	No	No
b-type	116	18	-	-	-	-	-	-	-
Split /MHz	1640	Doublet 22.14	-	-	-	-	-	-	-
V_2 / cm^{-1}	309.258 (14)	302.690 (34)	309.258(fixed)						
ΔE / MHz	820.7645	11.2282	820.7282	820.7634	819.5258	819.4145	820.7664	819.4145	819.5258

(): 2.5 standard deviation, $\Delta = I_c - I_a - I_b$, — : not yet observed:

$$V = (1/2) V_2(1 - \cos 2\theta),$$

ΔE : energy difference between + and - state.

- [1] N.W. Larsen and F.M. Nicolaisen, *J. Mol. Struct.*, 22(1974)29, [2] K.I. Johansson et al., *Ark. Fys.*, 33(1966)313, [3] 城野ら、分子構造討論会 1 P126(2005), 日本化学会春年会 1E2-42(2006), [4] C.R. Quade, *J. Chem. Phys.* 48(1968)5490, [5] T. Pedersen et al., *J. Mol. Struct.*, 4 (1969) 59,