

F₂P(S)NCX (X = O, S) のマイクロ波分光

上智大院理工

○渡部慎一郎, 川嶋良章, 久世信彦

Microwave Spectra of F₂P(S)NCX (X = O, S)

○Shinichiro Watanabe, Yoshiyuki Kawashima, Nobuhiko Kuze
Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 The spectroscopic constants of difluorothiophosphoryl isocyanate (F₂P(S)NCO) and difluorothiophosphoryl isothiocyanate (F₂P(S)NCS) in the ground vibrational state were determined by molecular beam-Fourier transform microwave spectroscopy in the frequency range from 4 to 21 GHz. The rotational constants for the normal species were $A = 2683.2725(8)$, $B = 1428.0474(2)$, $C = 1151.0049(1)$ MHz in F₂P(S)NCO and $A = 2679.2671(1)$, $B = 863.6736(1)$, $C = 753.5566(1)$ MHz in F₂P(S)NCS, respectively. The five quartic centrifugal distortion constants and nuclear quadrupole coupling constants for ¹⁴N were also determined. The comparison of the observed spectroscopic constants with the calculated ones led to the conclusion that the assigned spectrum was due to the *syn* form that an NCO or NCS group was found to be at the *syn* position with respect to the P=S bond.

【序】 Zeng らはこれまでアジド化合物 (R-N₃) やイソシアネート化合物 (R-NCO) を IR や Raman 分光法、また理論計算を用いて研究しており [1]、F₂PN₃ の *anti* 型異性体に光照射することで *syn*-FPNF が生成することを報告した [2]。この反応では親分子の立体配座が反応性に大きく関係してくると考えられる。近年、研究対象は F₂PS 基やイソシアネート基に広がっている。そこで本研究では difluorothiophosphoryl isocyanate (F₂P(S)NCO) と difluorothiophosphoryl isothiocyanate (F₂P(S)NCS) の 2 種の分子 (Fig. 1 参照) に注目し、安定構造と回転定数などの情報をマイクロ波分光および量子化学計算により決定し、各置換基が分子の立体配座にどのような影響をもたらすのかを検討することを本研究の目的とした。さらに同位体種の回転定数の値も求めることで、原子の座標を決定することを試みた。

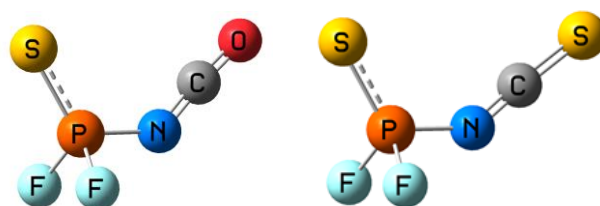


Fig. 1 *syn* conformation of F₂P(S)NCO and F₂P(S)NCS

【実験】 回転スペクトルの測定には 100 kHz 矩形波シュタルク変調型マイクロ波分光器 (Stark) と Balle-Flygare 型のフーリエ変換マイクロ波分光器 (FTMW) を用いた。試料は Zeng 研究室が合成したものをを用いた。Stark では、脱ガスした試料を室温で気化して、試料圧 10-20 Pa で 3 m の X-band 導波管セルに直接導入し、周波数領域 26-40 GHz で回転スペクトルの測定を行った。FTMW では、アルゴンに F₂P(S)NCO を 0.3 % 混合したガスと、同様にアルゴンに F₂P(S)NCS を 0.2 % 混合したガスを用いた。押し圧 2 atm のもとでパルスノズルから試料ガスを真空チャンバーに噴出させ、周波数領域 4-21 GHz で回転スペクトルの測定を行った。

【結果・考察】はじめに Stark で F₂P(S)NCS の回転スペクトルを測定したところ、強い吸収線群が約 1590 MHz の間隔で観測できた。これらは回転定数 $B + C$ の間隔で各 J 遷移に対応するピークが現れる a -type R -branch によるものと考えた。この結果を参考に、FTMW で F₂P(S)NCS の回転スペクトルを測定した。これより、¹⁴N 由来の核四極子分裂による超微細構造が観測でき、計 190 本のピークを帰属した。回転スペクトルの解析には非対称コマに対する Watson の A-reduced Hamiltonian を用い、回転定数、4 次の遠心力歪定数を求めた。さらに核四極子結合定数を最小二乗法により決定した。また、天然存在比における ³⁴S 同位体種 F₂P(³⁴S)NCS と F₂P(S)NC³⁴S の回転スペクトルを測定し、それぞれ 16 本、36 本のピークを帰属した。同様に F₂P(S)NCO とその ³⁴S 同位体種 F₂P(³⁴S)NCO の回転スペクトルの測定と解析を行った。F₂P(S)NCO の normal 種は計 117 本帰属できた。F₂P(³⁴S)NCO は計 53 本帰属できた。FTMW の測定から得られた分子定数の値を、Gaussian09 プログラムを用いた MP2/6-311++G(d,p) レベルの *ab initio* 計算により得られた計算値と比較すると、*syn* 型配座(Fig. 1 参照)の計算値が実験値の回転定数に近いことがわかった。このことから観測したスペクトルは *syn* 型配座由来であり、この配座が安定構造だと考えた。さらに、先に述べた量子化学計算から求めた、F₂P(S)NCO と F₂P(S)NCS の P-N 結合まわりの分子内回転に関するポテンシャルエネルギー曲線(Fig. 2 参照)からも *syn* 型配座が最も安定だとわかる。現在、¹³C, ¹⁵N 同位体種の回転スペクトルの測定を行い、これらの原子の位置座標を求め、各分子の構造を決定することに取り組んでいる。

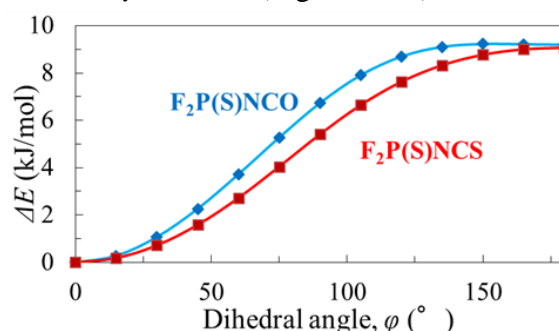


Fig. 2 Calculated potential energy curves for internal rotational around the P-N bonds. The dihedral angles refer to $\varphi(\text{SP-NC})$ for F₂P(S)NCO and F₂P(S)NCS

Table Observed and calculated spectroscopic constants of F₂P(S)NCS and F₂P(S)NCO

	F ₂ P(S)NCS		F ₂ P(³⁴ S)NCS	F ₂ P(S)NC ³⁴ S	F ₂ P(S)NCO		F ₂ P(³⁴ S)NCO
	Obs. ^a	Calc. ^b	Obs. ^a	Obs. ^a	Obs. ^a	Calc. ^b	Obs. ^a
A /MHz	2679.2671(1)	2638.0052	2604.16(3)	2678.63(2)	2683.2725(8)	2638.3263	2609.2152(10)
B /MHz	863.6736(1)	827.3971	859.0916(4)	835.3848(2)	1428.0474(2)	1364.5237	1422.2022(2)
C /MHz	753.5566(1)	727.4631	744.0613(3)	731.8855(2)	1151.0049(1)	1112.1809	1133.4143(1)
Δ_J /KHz	0.1605(7)	0.155	0.1086(39)	0.1472(17)	0.3205(21)	0.3638	0.337(3)
Δ_{JK} /KHz	2.333(4)	3.18	4.70(33)	2.20(5)	2.50(1)	2.7106	2.20(3)
Δ_K /KHz	-2.027(8)	-2.715			-2.63(15)	-2.5933	
δ_J /KHz	0.0273(3)	0.0288	0.0106(13)		0.0771(10)	0.09547	
δ_K /KHz	0.300(38)	-0.235			0.263(36)	0.05054	
χ_{aa} /MHz	1.8531(17)	2.5647		1.831(48)	2.5480(18)	-1.454	2.526(8)
χ_{bb-cc} /MHz	-0.217(3)	-1.0825		-0.179(97)	0.3888(28)	-0.2105	0.399(11)

a) () : 1 σ , b) MP2/6-311++G(d,p)

【参考文献】

- [1] X.Zeng *et al.* *Inorg. Chem.* **49**, 3002-3010 (2010).
 [2] X.Zeng *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4828-4831(2009).