

CH₃OC(O)NCOとCH₃OC(O)N₃のマイクロ波分光

上智大院理工

○渡部慎一郎, 川嶋良章, 辰野佑典, 町田明彗, 久世信彦

Microwave spectra of CH₃OC(O)NCO and CH₃OC(O)N₃

○Shinichiro Watanabe, Yoshiyuki Kawashima,

Yusuke Tatsuno, Asato Machida, Nobuhiko Kuze

Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

【Abstract】 Rotational spectra of methoxycarbonyl isocyanate (CH₃OC(O)NCO) and methyl azidoformate (CH₃OC(O)N₃) in the ground vibrational state were observed by molecular beam-Fourier transform microwave spectroscopy. Splittings due to the internal rotation of the CH₃ group and the hyperfine structure of the ¹⁴N atom were observed. They are due to the internal rotation of the CH₃ group and the hyperfine structure of the ¹⁴N atom. Comparison of the observed molecular constants with the calculated ones led to the conclusion that identified conformer was the *syn-syn* form in which the NCO or N₃ group and CH₃O group were found to be at the *syn* position with respect to the C=O bond. Determined parameters by the spectral analysis of methoxycarbonyl isocyanate were rotational, centrifugal distortion and nuclear electric quadrupole coupling constants including the potential barrier *V*₃ of the internal rotation of the methyl group. At this stage, we could not analyze the complicate nuclear electric quadrupole coupling splittings of the observed spectrum of methyl azidoformate.

【序】 methoxycarbonyl isocyanate (CH₃OC(O)NCO)は、低温マトリックス中で193 nmのUVレーザーを照射することでmethoxycarbonyl nitrene (CH₃OC(O)N)に分解する。同様に類似分子であるmethyl azidoformate (CH₃OC(O)N₃)も266 nmのUVレーザーを照射することでCH₃OC(O)Nに分解する。さらに、CH₃OC(O)Nは365 nmのUVレーザーを照射することでCurtius転移を起こし、methoxy isocyanate (CH₃ONCO)に異性化する[1]。この光化学反応では親分子の立体配座が反応生成物の収率に影響すると考えられる。そのため、親分子の安定配座に関する情報は重要である。本研究ではフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いてCH₃OC(O)NCOとCH₃OC(O)N₃の立体配座を決定すること、また回転スペクトルの分裂からメチル基の内部回転と核四極子分裂を解析することを目的とした。

【実験】 **1. CH₃OC(O)NCO** 試料はZeng研究室が合成したものを用いた。回転スペクトルの測定はBalle-Flygare型FTMWを用いて、アルゴンに試料を0.4%混合したガスを押し圧2 atmのもとでパルスノズルから超音速ジェットで試料ガスを真空チャンバーに噴出させた。周波数領域10-16 GHzを0.25 MHz毎に積算20回で回転スペクトルを掃引したのち、周波数領域5-20 GHzにおいて精密測定を積算20-200回で行った。**2. CH₃OC(O)N₃** アジ化ナトリウム(NaN₃) 100 mgに精製水270 μLを加えた水溶液と

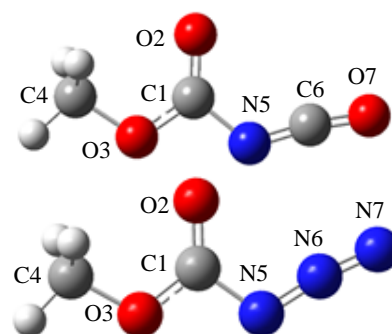


Fig. 1. Molecular structures

クロロギ酸メチル(CH₃OC(O)Cl) 60 μLを混合し、液温 50 °Cで約110時間攪拌した後、脱水して試料を合成した。回転スペクトルの測定はアルゴンに試料を 0.5 %混合したガスを用い、押し圧 3 atm、周波数領域 8-25 GHz を積算回数 100-1000 で行った。

【結果・考察】 1. CH₃OC(O)NCO のスペクトル 実験に先立ち、CH₃OC(O)NCO の安定配座を量子化学計算から求めた。ここで、CH₃OC(O)NCO の C1-O3 結合、C1-N5 結合まわりの二面角をそれぞれ φ₁、φ₂ とする。Gaussian09 プログラムによる MP2/cc-pVDZ レベルの *ab initio* 計算により φ₁ を 0°-180°、φ₂ を 0°-360°まで 15°ずつ変化させながら行い、構造最適化を行った。その結果、NCO 基と CH₃O 基が C=O 結合に対して *syn-syn* 配座(φ₁ = 0, φ₂ = 0)が最安定構造であることがわかった。回転スペクトルの帰属の結果、*syn-syn* 配座の J = 2 ← 1 から J = 7 ← 6 の *a*-type *R*-branch (K_a = 0-3) が測定できた。また、メチル基の内部回転による *A-E* 分裂と、¹⁴N 核スピン由来の核四極子分裂による超微細構造が観測できた。さらに *b*-type *R*-branch 遷移も測定し、メチル基の内部回転項と ¹⁴N 核の超微細構造を取り入れたハミルトニアンにより、計 210 本の回転線に対して最小二乗法解析を行い、回転定数と遠心力歪定数、内部回転障壁 V₃ および核四極子結合定数を決定した。実験より得られた回転定数を量子化学計算より得られた回転定数と比較すると、*syn-syn* 配座の値と精度よく一致した。

2. CH₃OC(O)N₃ のスペクトル CH₃OC(O)N₃ は Stark 変調型マイクロ波分光法によって 18-36 GHz の周波数領域を測定されており、N₃ 基と CH₃O 基が C=O 結合に対して *syn-syn* 配座が最安定構造であることが報告されている[2]。今回は報告されている遷移周波数に加え、さらに低周波数側の J = 2 ← 1 から J = 8 ← 7 までの *A* 状態 31 本、*E* 状態 9 本の *a*-type *R*-branch (K_a = 0-3)の遷移を帰属した。メチル基の内部回転を加味したハミルトニアンにより、最小二乗法解析を行い、回転定数と内部回転障壁 V₃ を決定した。この実験値は Stark 変調型マイクロ波分光法による実験値よりも精度が高くなった。しかし、観測されたスペクトルは 3 個の ¹⁴N 核スピンの複雑に相互作用しているため、超微細構造の解析まで至らなかった。

Table 1. Observed and calculated molecular constants.

	CH ₃ OC(O)NCO		CH ₃ OC(O)N ₃		
	Obs. ^a	Calc. ^b	Obs. ^a	Obs. ^{Ref. [2]}	Calc. ^b
<i>A</i> /MHz	11041.67903(37)	11011.72	10693.19(12)	10702	10690.45
<i>B</i> /MHz	1417.636077(66)	1411.12	1568.67710(17)	1568.66	1564.54
<i>C</i> /MHz	1266.547230(87)	1260.71	1380.16532(21)	1380.22	1376.57
Δ _{<i>J</i>} /kHz	0.11646(49)	0.114			
Δ _{<i>JK</i>} /kHz	2.3457(42)	2.51	9.081(55)		7.95
δ _{<i>J</i>} /kHz	0.01446(67)	0.0128			
V ₃ /cm ⁻¹	434.4290(36)	450.27	400.36(13)	400(10)	362.98
χ _{<i>aa</i>} /MHz	3.0065(11)	2.91			
χ _{<i>bb</i>} /MHz	-1.5949(16)	-1.48			
χ _{<i>cc</i>} /MHz	-1.4116(16)	-1.43			
σ /kHz	2.3		3.5		

a) () : 1σ, b) MP2/cc-pVTZ

【参考文献】

- [1] H. Li, Z. Wu, D. Li, H. Wan, J. Xu, M. Abe, X. Zeng, *Chem. Commun.*, **53**, 4783-4786 (2017).
 [2] R. K. Kakar, C. R. Quade, *J. Chem. Phys.*, **72**(7), 4123-4131 (1980).