1Pp047

マイクロ波分光による XCH₂-C(:O)-NCO (X=H, CH₃, Cl) の分子構造 (上智大理工) 〇内田 祐作・豊田 真行・高柳 健児 久世 信彦・酒泉 武志

【序論】NCO 基は窒素原子側で結合するのか、 酸素原子側で結合するのか興味ある基である。 ヨウ化アルキル(RI)とAgOCNの気相・固相反 応生成物は R-NCO 分子であることが知られて いる。今回、XCH₂C(:O)Cl (X=H, CH₃) と AgOCN との気相・固相反応を試みた。その結果、 X=H では NCO 基の窒素原子側と結合した CH₃C(:O)-NCO(normal 種)であることがわかっ



Fig.1 Structure of XCH₂-C(:O)-NCO $\phi_1 = 0^\circ$, $\phi_2 = 0^\circ$

た。この分子は以前 Landsberg 等¹⁾ によって報告されている。この分子は Cs 対称を有し、 重原子骨格が平面であることはわかったが、回転定数の観測値と MP2/6-31G**を用いた計算 値の比較からではこの分子構造がシス、 φ_1 ($\angle OCNC$) =0°、なのかトランス、 φ_1 =180° なのかまでは分からなかった。今回、重水素化物である CD₃C(:O)-NCO を合成することによ り、K-structure を観測した。normal 種と重水素化物の B+C 間隔のパターンと2種の計算 値を比較したところ、観測値のパターンは φ_1 が 0° のパターンと良く一致し、回転異性体 が $\varphi_1 = 0^\circ$ (Fig.1) であることがわかった。X 基がメチル基や塩素原子の場合、X 基の置換 基効果による回転異性体がどう期待されるのかを試みたので報告する。

【実験】測定には CH₃C(:O)Cl、CD₃C(:O)Cl、CH₃CH₂C(:O)Cl、AgOCN および ClCH₂C(:O)-NCOの市販品を用い、精製せずそのまま用いた。AgOCNを用いる場合は充分 真空中で乾燥してから反応させた。CH₃C(:O)-NCO と CD₃C(:O)-NCO はそれぞれ

CH ₃ C(:O)Cl	Table1 Molecular constants of acetyl-d ₃ isocyanate and acetyl isocyanate						
と		acetyl-d ₃ isocyanate			acetyl isocyanate		
CD ₃ C(:O)Cl			$\varphi = 0^{\circ}$	$\varphi = 180^{\circ}$		$\varphi = 0^{\circ}$	φ=180°
をそれぞれ		Obs. ¹⁾	Calc.	Calc.	Obs. ²⁾	Calc.	Calc.
	A/MHz	9713.90(6)	9630.86	7911.02	10773.160(25)	10662.51	9555.422
AgOCN と	<i>B</i> /MHz	2042.04(2)	2022.81	2189.01	2222.693(5)	2201.574	2253.419
反応させ合	C/MHz	1722.78(2)	1706.89	1751.91	1862.934(5)	1845.581	1844.322
成した	B+C/MHz	3764.82(4)	3729.7	3940.91	4085.627(10)	4047.154	4097.741
	Δ_J/kHz	0.37(12)			0.488(41)		
CH ₃ CH ₂	Δ_{JK}/kHz	7.60(18)			8.643(24)		
C(:O)-NCO	δ_J/kHz	0.0500(62)			0.0728(28)		
も同様に合	δ_K/kHz	2.62(46)			5.09(25)		
武した 写	κ	-0.9201	-0.92026	-0.85806	-0.919248	-0.91925	-0.89389
	$\Delta I/u \text{\AA}^2$	-6.1631(27)	-6.2338	-6.2801	-3.0021	-3.1193	-3.1425
相·固相反応	$AE/kJ mol^{-}$	1	0.0	12.6		0.0	12.6
生成物は直	1) This work		2)Ref.1				
	2)Cala (OCI)	CD/(21C**)					

 $3)Calc.(QCISD/6-31G^{**})$

接、質量分析計のイオン室あるいはマイクロ波分光器の吸収セルに導入し、フロー状態でスペクトルを観測した。用いたマイクロ波分光器は 100 kHz 矩形波 Stark 変調型分光器で、周波数範囲 26.5~40.0 GHz で、光源にはシンセサイザーの 2 倍音を用いた。

【結果と考察】(X = H) : CD₃C(:O)-NCO の特徴のあるマイクロ波スペクトルでは *B*+*C*が約 4085 MHz 間隔に吸収線群が現れた。吸収線の帰属は Stark 効果を参考に a タイプ R 枝 39 本、b タイプ Q 枝 25 本に対し、Watson's *A*-reduced Hamiltonian (I^P)を用い、最小二乗法に より分子定数を決定した (Table 1)。*AI*(= *L*-*L*₀–*L*)値は normal 種の約 2 倍であり、この分子 が *C*s 対称を有していることが確認された。さらに観測された *K*-structure の normal 種と重 水素化物の *B*+*C*間隔のパターンと 2 種の計算値を比較したところ、観測値のパターンは φ_1 が 0° のパターンと良く一致した。また Table 1 に示すように回転定数の観測値と QCISD/6-31-G**を用いた計算値の比較から φ_1 は 180° よりも 0°、の方が良く一致してい る。また φ_1 が 180° よりも 0°の方が約 12.6 kJmol⁻¹安定であることからも CH₃C(:O)-NCO の分子構造は $\varphi_1 = 0$ °のシス形であると決定した。

(X = CH₃) : CH₃CH₂C(:O)-NCO(or -OCN) のマイクロ波スペクトルを Stark 電圧約 40 V で観測したところ B+Cが約 2520 MHz 間 隔に特徴ある吸収線群が現れた。Table 2 に 示すように B+Cの値だけからではこの分子 は NCO 基の窒素原子で結合しているのか酸 素原子で結合しているのか区別がつかない が、CH₃C(:O)-NCO の反応を参考にすると NCO 基の窒素原子で結合している CH₃CH₂

C(:O)-NCO の可能性が高い。現在、
K-structure を参考に K-1=2 の doublet を
帰属中である。Table3 Molecular constants of chloroacetyl isocyanate
Obs. Type I $^{1)}$ Type II $^{1)}$
 $\varphi_1/deg.$ 0.000.00

(X = Cl):市販の ClCH₂C(:O)-NCO のマ イクロ波スペクトルは吸収線が多く複雑 であった。Stark 電圧 150 V で観測した スペクトルの特徴は B+C約 1750 MHz 間隔に現われた。このグループは ³⁵Cl 種 の吸収線群と考えられる。³⁷Cl 種の吸収 線群は弱くて観測できなかった。Table 3 に示される B+Cの観測値と計算値を比較 すると、Type I の $\varphi_1=0^\circ$ 、 $\varphi_2=0^\circ$ に 近いが、現在 $K_1=2$ の doublet を帰属し ている。今後、X=CH₃と Cl 分子のスペ クトルの帰属を行ない、各分子の回転異 性体を決定する予定である。

Table2 Molecular	constants o	f Propyl	isocyanate	
	Ν	ICO	OCN	

	_	-NCO	-OCN
	Obs.	Calc. ¹⁾	Calc. ¹⁾
A/MHz		10337.47	10027.43
<i>B</i> /MHz		1334.51	1442.62
C/MHz		1199.05	1280.76
B + C/MHz	2520	2533.56	2723.38
κ		-0.970	-0.963
$\Delta I/u \text{ Å}^2$		-6.10	-6.10
$\Delta E/kJ \text{ mol}^{-1}$		0.0	94.9

 $1)\varphi_1 = 0^\circ, \varphi_2 = 0^\circ$

	Obs.	Type I ¹⁾	Туре Ш ¹⁾
$\varphi_{1}/\text{deg.}$		0.00	0.00
$\varphi_{2}/\text{deg.}$		0.00	120.00
$\Delta E / \text{kJmol}^{-1}$		0.00	0.35
A/MHz	10301.66(fixed)	10166.33	4987.05
<i>B</i> /MHz	907.20(5)	945.89	1173.04
C/MHz	846.37(3)	870.08	1008.27
<i>B+C</i> /MHz	1753.57(8)	1815.97	2181.31
$\mu_{\rm a}/{ m D}$		0.332	-0.852
$\mu_{\rm b}/{ m D}$		-2.690	0.312
$\mu_{\rm c}/{\rm D}$		0.002	1.734
μ_{total}/D		2.711	1.957
$\kappa^{*2)}$	-0.987	-0.984	-0.917
$\Delta I^{*3)} \mu \text{\AA}^2$		-3.16	-30.93
*1) MP2/6-31	1++G**		
$(*2)\kappa = (2B - A)$	-C)/(A - C)	$3^*) \triangle I = I$	$_{\rm c}$ - $I_{\rm a}$ - $I_{\rm b}$

1) B. M. Landsberg, et al, J. Chem. Soc. Faraday II, 76, 1208 (1980).