

マイクロ波分光による
CH₃-C(:O)-NCO の分子構造

(上智大理工) 内田 祐作・豊田 真行・久世 信彦・酒泉 武志

【序論・要旨】 これまでに-NCO 基、あるいは-OCN 基を持つアルキル分子の研究として、マイクロ波分光により、CH₃-NCO と CH₃-OCN、また CH₃CH₂-NCO と CH₃CH₂-OCN についての報告¹⁾がされている。CH₃CH₂-NCO の回転異性体はメチル基と-NCO 基とがシス位のみが、CH₃CH₂-OCN ではトランス位のみが報告されている。CH₂ 基を C=O 基に置換した分子については

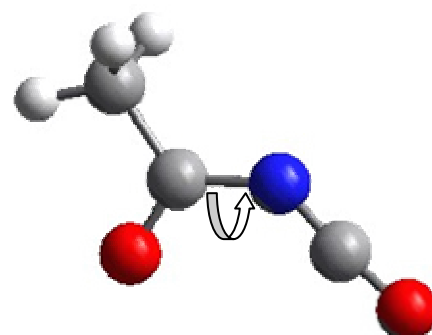


Fig.1 Structure of CH₃C(:O)-NCO

$\tau = 0^\circ$

Landsberg らのマイクロ波分光 (MW) による研究²⁾ で、CH₃C(:O)-NCO のノーマル種に関して、回転定数、遠心力歪定数、 V_3 、双極子モーメントの報告がされ、C=O 基と-NCO 基がシス位をとることが報告されている。さらに、この分子については Oberhammer らの気体電子線回折 (GED) による研究³⁾と Landsberg の研究との結果から、 r 構造の報告がされている。今回の研究ではこの同位体種である、CD₃C(:O)-NCO および、¹³CH₃C(:O)-NCO のマイクロ波スペクトルを観測し、CH₃C(:O)-NCO の r_0 構造を解明することを目的とした。

【実験】 測定には CD₃C(:O)Cl、¹³CH₃C(:O)Cl、および AgOCN 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させてから反応させた。¹³CH₃C(:O)-NCO と CD₃C(:O)-NCO はそれぞれ ¹³CH₃C(:O)Cl と CD₃C(:O)Cl をそれぞれ AgOCN と数日間、完全に遮光した状態で反応管内において反応させ、合成した。気相-固相反応生成物は直接、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、光源にはシンセサイザーの 2 倍音を用いた。

また、理論計算により以下の数点に関して考察した。ノーマル種に関しては-NCO 基として結合しているのか、-OCN 基として結合しているのかを判断し、また双極子モーメントの値から分子の対称性を考えた。さらにノーマル種と CD₃ 種の K -structure の観測結果と計算値によるパターンシフトの予想を併考し、C-N 結合周りの二面角 τ に関して、 $\tau = 0^\circ$ (シス型)なのか $\tau = 180^\circ$ (トランス型)なのかを判断した。

【結果・考察】 ノーマル種の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、CD₃ 種のマイクロ波スペクトルでは $B+C$ が約 3765 MHz 間隔に吸収線群が現れた。吸収線の帰属は、a タイプ R 枝、b タイプ Q 枝に対し、Watson's A -reduced Hamiltonian (I^r) を用い、最小二乗法により分子定数を決定した。ノーマル種、CD₃ 種について、観測値と理論計算値を Table に示す。分子定数の比較から、 $\Delta I (= I_c - I_a - I_b)$ 値に関して CD₃ 種がノーマル種の 2 倍であることから、重原子平面骨格を有していることが分かった。また相対エネルギーの差と回転定数から CH₃C(:O)-NCO は N 原子側で結合していることが示唆された。さら

にノーマル種、
 CD_3 種の観測さ
 れた K -structure
 と理論計算によ
 る K -structure
 の $B+C$ 間隔のパ
 ターンから、二面
 角は 0° であ
 ることが示唆さ
 れた。(Fig.2)こ
 の結果は先の理
 論計算による相
 対エネルギーの
 差からも後押し
 されている。現在、
 $^{13}CH_3C(:O)-NC$
 O のマイクロ波
 スペクトルを観
 測中である。

	$CD_3C(:O)-NCO$			$CD_3C(:O)-OCN$	
	Obs. ¹⁾	= 0°	= 180°	= 0°	= 180°
		Calc.	Calc.	Calc.	Calc.
A/MHz	9713.90(6)	9630.86	7911.02	9630.86	7911.02
B/MHz	2042.04(2)	2022.81	2189.01	2022.81	2189.01
C/MHz	1722.78(2)	1706.89	1751.91	1706.89	1751.91
$B+C/MHz$	3764.82(4)	3729.7	3940.91	3729.7	3940.91
κ	-0.9201	-0.92026	-0.85806	-0.92026	-0.85806
I/u^2	6.1631(27)	-6.2338	-6.2801	-6.2338	-6.2801
$E/kJ mol^{-1}$		0.0	12.6	85.8	99.6
	$CH_3C(:O)-NCO$			$CH_3C(:O)-OCN$	
	Obs. ²⁾	= 0°	= 180°	= 0°	= 180°
		Calc.	Calc.	Calc.	Calc.
A/MHz	10773.160(25)	10662.514	9555.422	10383.74	9031.99
B/MHz	2222.693(5)	2201.574	2253.419	2449.90	2599.36
C/MHz	1862.934(5)	1845.581	1844.322	2006.89	2044.01
$B+C/MHz$	4085.627(10)	4047.154	4097.741	4456.79	4643.37
κ	-0.919248	-0.91925	-0.89389	-0.89423	-0.84106
I/u^2	-3.0021	-3.1193	-3.1425	-3.134	-3.130
$E/kJ mol^{-1}$		0.0	12.6	85.8	99.6

1) This work

2) B.M.Lansberg et al., *J. Chem. Soc. Faraday*, 76,1208-1213(1980).

3) Calc.(QCISD/6-31G**)

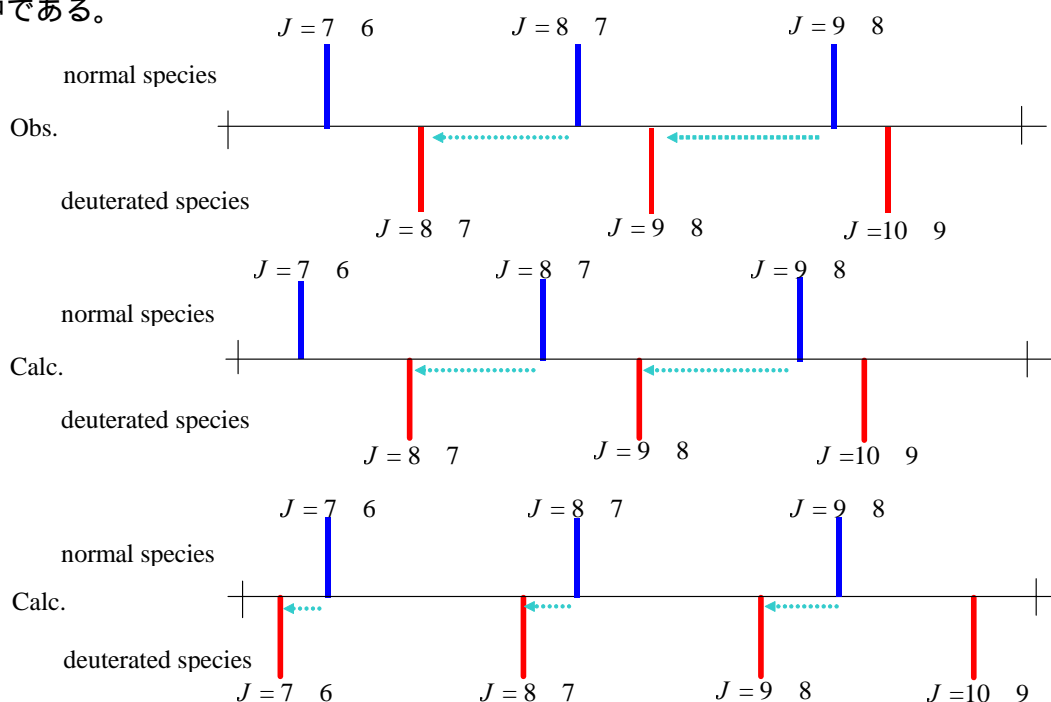


Fig.2 The stick diagram for the bunches of the observed and calculated spectra of

$CD_3CO-NCO$ and $CH_3CO-NCO$

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

2) H.Oberhammer, et al, *J. Mol. Struct*, **265**, 359 (1992).

3) S. Cradock, J. R. Durig, J. F. Sullivan, *J. Mol. Struct.*, **131** 121 (1985).

T. Sakaizumi, O. Ohashi, I. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49** 948 (1976).