

# 1P085 振動スペクトルと気体電子線回折による(*E*)型アセトフェノンオキシムの分子構造の研究

(上智大理工<sup>1</sup>・北大院理<sup>2</sup>) 井上茂紀<sup>1</sup>、森崇顕<sup>1</sup>、久世信彦<sup>1</sup>、酒泉武志<sup>1</sup>、大橋修<sup>1</sup>、武島嗣英<sup>2</sup>、江川徹<sup>2</sup>、小中重弘<sup>2</sup>

【目的】ベンズアルデヒドオキシムの(*E*)型配座は、マイクロ波分光<sup>1)</sup>と気体電子線回折<sup>2)</sup>により、気相での分子構造が平面分子であると報告されている。この結果を踏まえ、芳香族オキシムの置換基効果を調べるため、この分子のC=N二重結合に結合している水素原子をメチル基に置換した(*E*)型アセトフェノンオキシムの気体電子線回折の実験を行った。以前の報告<sup>3)</sup>では、芳香族環とオキシム基との間の二面角は(CCCN)= $16 \pm 14^\circ$ と求められ、分子骨格は同一平面にないと結論づけたが、気体電子線回折のデータ解析に必要な振動振幅の値は信頼性の高いものでは無かった。そこで、本研究では、赤外スペクトルの測定と帰属を行い、新たに行ったDFT計算の結果を踏まえ、さらなる解析を進めた。

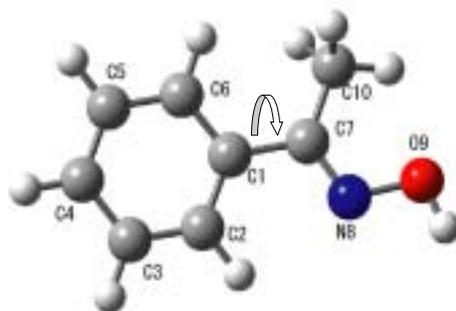


Fig.1 Molecular model of (*E*)-acetophenone oxime

【実験】試料は、アセトフェノンと塩酸ヒドロキシルアミンから合成し、再結晶により精製した。融点測定と<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより、合成物は(*E*)型アセトフェノンオキシムであると同定した。気体電子線回折は以前測定されたもので、北大の装置を用い、ノズル温度 410 K、加速電圧 37 kV の条件で回折写真を 3 枚撮影した。また、データ解析に必要な分子振動の情報を得るために室温、分解能 0.5 cm<sup>-1</sup> で KBr 錠剤法による赤外スペクトルを測定した。

【解析】3枚の写真乾板の光学濃度より、回折強度を平均化し解析に用いた。DFT計算(B3LYP/6-31++G\*\*)で得られた2次の力の定数を実測の赤外スペクトルを再現するように修正し、平均振幅と短縮補正を求めた。気体電子線回折データ解析では、結合距離  $r$ (C-C)(ring)、 $r$ (C1-C7)、 $r$ (C7-N8)、 $r$ (N8-O9)、 $r$ (C2-H11)、結合角 CCC(ring)、C1C7N8、C7N8O9、N8C7C10、C2C1C7 および平均振幅をパラメータにとり、分子散乱強度に対する最小二乗解析でこれらの値を決定した。なお、ベンゼン環のC-C結合距離とC-H結合距離およびC7-C10結合距離は量子化学計算結果を考慮し、パラメーター間の値の差に束縛を付けた。

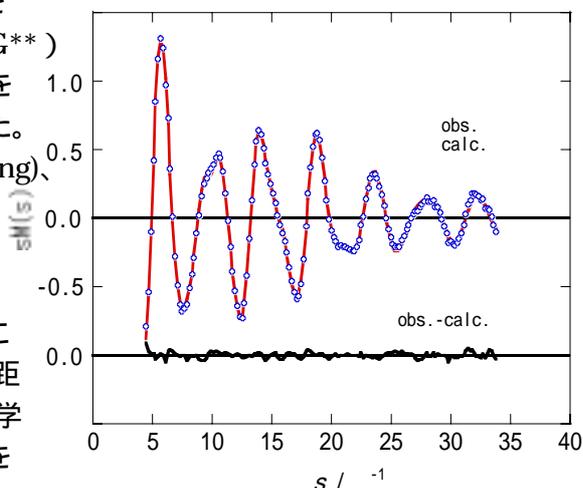


Fig.2 Molecular scattering intensities

## 【結果と考察】

まず、小振幅振動の仮定のもとでデータ解析を行った。DFT計算結果で束縛をつけた解析では、二面角を $0^\circ$ に固定したとき(平面分子)に分子散乱強度の理論値と実測値の残差が最も小さくなった( $R$ -factor 0.058)。MP2計算結果を考慮した解析でも同様の結果が得られたが、わずかに残差が大きくなった( $R$ -factor 0.064)ことから、DFT計算結果を考慮するのが妥当と判断した。このときの分子散乱強度をフーリエ変換して得られる動径分布曲線を Fig.3 に示す。この図において、4.6 付近にまだ残差が見られる(obs.-calc.(small amp.))。4.6 の原子間距離をもつ原子対はC6...O9、C5...N8などの二面角に関係する原子対であることから、C1-C7結合まわりの分子内部回転による大振幅振動を考慮

した解析を試みることにした。解析では、二面角  $\phi$  が  $0^\circ$  から  $90^\circ$  まで  $5^\circ$  きざみに異なった合計 19 個の pseudo-conformer を考え、それぞれの pseudo-conformer における構造パラメータの束縛、平均振幅、短縮補正は、DFT 計算を考慮し解析を行った。DFT 計算により得られたポテンシャルエネルギー曲線(Fig.4)を以下の式にあてはめ、 $V_2$  と  $V_4$  の値は解析の際は固定した。

$$V(\phi) = \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\phi) + \frac{V_4}{2}(1 - \cos 4\phi)$$

$$V_2 = 13.8 \text{ kJ/mol}, \quad V_4 = -4.3 \text{ kJ/mol}$$

小振幅振動と同様に最小二乗パラメータを選択すると、 $r(\text{N8-O9})$  がうまく決まらなかったため、解析の際  $r(\text{N8-O9})$  は固定した。小振幅振動を仮定した解析結果と比較すると、 $4.6^\circ$  付近の残差が無くなり、 $R$ -factor、決定した構造パラメータの誤差がともに改善された。このことから、(E)型アセトフェノンオキシムは以前報告した平面構造ではなく、 $\phi = 0^\circ$  を中心とした大振幅振動を考慮した解析が妥当であると判断した。MP2 計算結果の存在比に固定した解析も行ったが、結果は大きく変わらなかった。気体電子線回折で決定に至らなかったポテンシャルエネルギー曲線の形を決めるため、赤外スペクトル結果などを考慮してさらなる解析を進めている。

#### 【参考文献】

- 1) N. Kuze et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **196**, 283 (1999)
- 2) 久世他、日本化学会年会第 81 春季年会、2D2-27 東京 (2002)
- 3) 久世他、分子構造総合討論会 2P057 (2002)

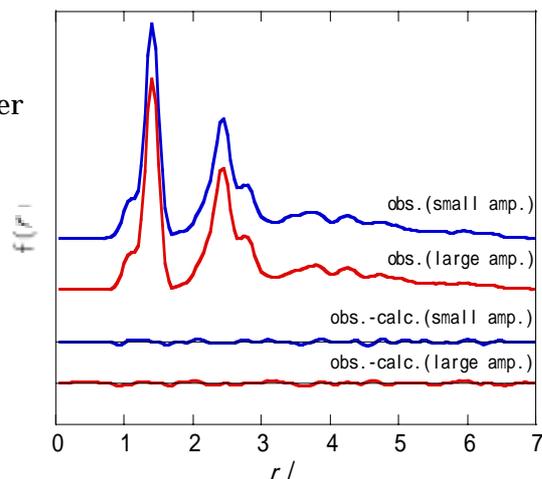


Fig.3 Radial distribution curve of (E)-acetophenone oxime

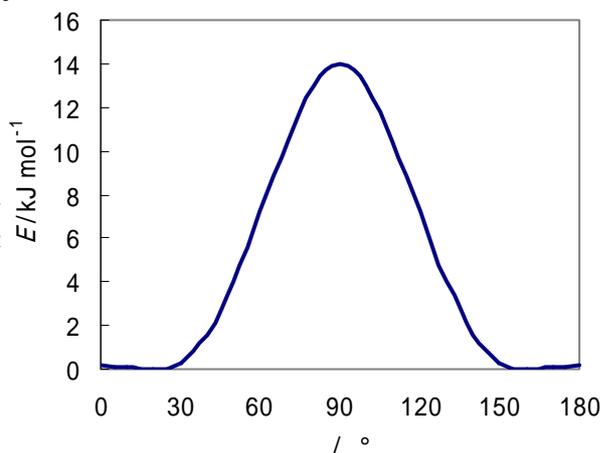


Fig.4 potential energy curve

Table 1 Structural parameters of (E)-acetophenone oxime

parameters <sup>a)</sup>	small amplitude		large amplitude	
	B3LYP constraints	MP2 constraints	B3LYP constraints	MP2 constraints
$r(\text{C-C})(\text{ring})^b$	1.402 (4)	1.405 (4)	1.400 (2)	1.401 (2)
$r(\text{C1-C7})$	1.505 (7)	1.498 (8)	1.496 (6)	1.490 (6)
$r(\text{C7-N8})$	1.274 (9)	1.273 (10)	1.278 (10)	1.279 (9)
$r(\text{N8-O9})$	1.398 (19)	1.384 (23)	1.408 (fixed)	1.408 (fixed)
$r(\text{C2-H11})$	1.092 (9)	1.094 (9)	1.091 (7)	1.099 (7)
CCC(ring) <sup>b)</sup>	120.0 (5)	120.0 (5)	120.0 (2)	120.0 (3)
C1C7N8	116.8 (13)	117.3 (15)	117.1 (15)	116.9 (17)
C7N8O9	117.3 (26)	118.6 (32)	113.0 (15)	111.8 (16)
N8C7C10	119.5 (33)	117.5 (33)	120.2 (13)	120.4 (14)
C2C1C7	122.6 (16)	122.5 (18)	121.5 (16)	121.8 (16)
$R$ -factor	0.058	0.064	0.051	0.052

a) Distance in angstroms and angles in degrees. Values in parentheses are estimated 3 uncertainties.

b) Average value.