

シクロブタノンオキシムのマイクロ波スペクトル

佐藤 恵美、久世 信彦、酒泉 武志

上智大理工

【序】我々は五員環¹⁾と六員環²⁾オキシムのマイクロ波スペクトルの観測を行い、分子構造や振動励起状態の知見を得た。シクロヘキサノンオキシムの構造は*chair trans*型と決定した。また2種の振動励起状態のスペクトルを $\nu=3$ まで観測し、相対強度比から振動数を $97(28) \text{ cm}^{-1}$ と $198(35) \text{ cm}^{-1}$ と求め、振動モードをそれぞれring-bendingとring-twistingに帰属した。一方、シクロペンタノンオキシムは、*twist trans*型の構造であることを決定し、振動励起状態を $\nu=6$ まで観測し、振動数を $70(20) \text{ cm}^{-1}$ と求め、振動モードをring-puckeringに帰属した。この振動モードは $\nu=6$ まではほとんど調和振動的であると考えられる。これらのことから、シクロブタノンオキシムのring-puckeringの振動モードはどのような挙動を示すか興味深い。また、四員環、五員環、六員環に=Oや=CH₂が結合した類似分子³⁻⁸⁾もマイクロ波スペクトルの報告がある。本研究では、シクロブタノンオキシム (=NOH) とシクロブタノンオキシム-*d* (=NOD) の振動基底状態および振動励起状態のマイクロ波スペクトルを観測し、分子構造と四員環のpuckeringのポテンシャルエネルギー曲線を決定し、それらと類似分子とを合わせた考察を行うことを目的とした。

【実験】シクロブタノンオキシムはシクロブタノンと塩酸ヒドロキシルアミンから合成した。また、シクロブタノンオキシム-*d*はシクロブタノンオキシムをメタノール-*d*と攪拌することにより合成した。マイクロ波スペクトルの測定は100 kHz 矩形波 Stark 変調型分光器を使用して室温下、26.5-50.0 GHz の周波数領域で行った。

【結果と考察】

[1] 理論計算 Fig.1に示すシクロブタノンオキシムの*cis*型と*trans*型について Gaussian 98 を用いて MP2/6-31G(d,p) のレベルで構造最適化と振動数計算を行った。得られた分子定数を Table 1 に、四員環に関する二面角 ϕ を変化させたときのエネルギー変化を Fig.2 に示す。

[2] 分子構造 シクロブタノンオキシムのノーマル種について*a*型*R*枝の吸収線 69 本、*b*型*Q*枝の吸収線 4 本を測定し、周波数に対する最小二乗計算より分子定数を得た (Table 1)。また、*d*種について*a*型*R*枝の吸収線 37 本を測定し、同様に分子定数を得た (Table 1)。マイクロ波スペクトルには、窒素原子核の核四極子や四員環のpuckeringによる吸収線の分裂は観測されなかった。それらの分子定数を*ab initio*分子軌道計算値と比較したところ、回転定数*B*と*C*からは*trans*型か*cis*型か区別することはできないが、ノーマル種と*d*種の理論計算値の回転定数*A*の変化が非常に小さいことは*trans*型を支持している。さらに、OH基水素座標の r_s 座標から観測値は*trans*型の理論計算値に近く、今回帰属した分子構造は*trans*型であると決定した。また、もし四員環が平面であると仮定すると慣性欠損 I

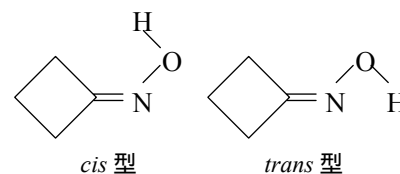
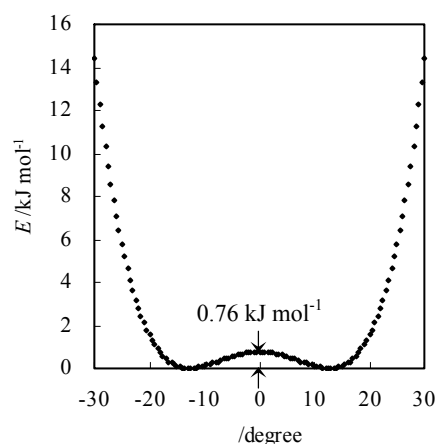


Fig.1 Orientation of OH bond.

Fig.2 Calculated potential energy curve of *trans* form of cyclobutanone oxime.

は約-9.36 u²である。観測値は-10.036 u²であり、四員環の少し折れ曲がった構造を示唆している。

[3] 振動励起状態 シクロブタンオキシムの I_1 について $\nu=1-6$ 、 I_2 について $\nu=1-2$ の振動励起状態の *a* 型 *R* 枝の吸収線を測定し、分子定数を得た (Table 2)。また、振動基底状態と振動励起状態のスペクトルの相対強度比からそれぞれの振動数を求めた。*ab initio* 分子軌道計算や類似分子の結果を参考にすると、これらの振動励起状態のうち 1 つは四員環の puckering の $\nu=1-6$ と帰属された。Fig.3 に回転定数 *B* と *C* の変化に対する振動量子数 ν の関係を示した。Fig.3 の *B* と *C* の変化より四員環の puckering が示唆されている。このことは、Fig.2 に示した二極小のポテンシャルエネルギー曲線を支持し、その底に hump のあることを示唆していると考えられる。現在、四員環のパッキングのポテンシャルエネルギー曲線について考察を行っている。

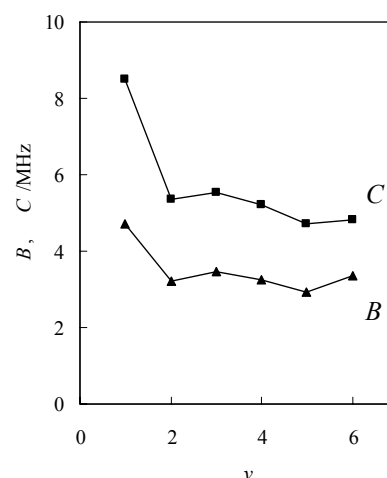


Fig.3 Variation of $B (=B_{\nu} - B_{\nu'})$ and $C (=C_{\nu} - C_{\nu'})$ with $\nu (= \nu' - \nu'')$.

Table 1 Observed and calculated molecular constants of cyclobutanone oxime.

	Obsd.		Calc. ^{a)}			
	=NOH	=NOD	=NOH		=NOD	
			<i>cis</i> ^{b)} form	<i>trans</i> ^{b)} form	<i>cis</i> form	<i>trans</i> form
<i>A</i> /MHz	9084.207(49) ^{e)}	9080.3(12)	8962.11	9020.88	8755.96	9015.41
<i>B</i> /MHz	2555.8079(90)	2445.955(17)	2552.83	2569.07	2512.30	2458.19
<i>C</i> /MHz	2076.8911(80)	2004.013(22)	2084.20	2099.61	2046.10	2025.17
<i>J</i> /kHz	0.00 ^{d)}	0.82(12)				
<i>J_K</i> /kHz	2.51(11)	1.75(21)				
κ ^{e)}	-0.863	-0.875	-0.86	-0.86	-0.86	-0.88
ΔI^f /u ²	-10.0358(34)	-10.092(20)	-11.88	-12.04	-11.88	-12.10
$ a ^g$ /	2.983(35)		1.80	2.98		
$ b ^g$ /			1.14	0.07		
$ c ^g$ /	0.172(64)		0.05	0.18		
ΔE^h /kJ mol ⁻¹			25.74	0.00		

a) MP2/6-31G(d,p) b) see Fig.1 c) 1σ d) fixed. e) $\kappa = (2B - A - C) / (A - C)$

f) $\Delta I = I_c - I_a - I_b$ g) r_s coordinate of hydroxyl hydrogen atom h) Relative energy

Table 2 Observed molecular constants of cyclobutanone oxime in the excited vibrational states.

	<i>I</i>					
	$\nu=1$	$\nu=2$	$\nu=3$	$\nu=4$	$\nu=5$	$\nu=6$
<i>A</i> /MHz	9043.1(16) ^{a)}	9010.0(10)	8976.2(22)	8942.7(17)	8909.0(24)	8887.4(95)
<i>B</i> /MHz	2560.523(21)	2563.754(13)	2567.208(28)	2570.472(22)	2573.391(32)	2576.74(14)
<i>B^{d)}</i> /MHz	4.71	3.23	3.45	3.26	2.92	3.35
<i>C</i> /MHz	2085.386(19)	2090.758(13)	2096.307(27)	2101.504(22)	2106.220(30)	2111.06(15)
<i>C^{e)}</i> /MHz	8.49	5.37	5.55	5.20	4.72	4.84
κ ^{b)}	-0.863	-0.863	-0.863	-0.863	-0.863	-0.863
ΔI^c /u ²	-10.916(27)	-11.495(17)	-12.081(36)	-12.638(28)	-13.167(42)	-13.60(17)
/cm ⁻¹	75(44)	107(53)	163(70)	205(58)	268(68)	301(64)

a) 1σ b) $\kappa = (2B - A - C) / (A - C)$ c) $\Delta I = I_c - I_a - I_b$ d) $B_{\nu'} - B_{\nu''}$ e) $C_{\nu'} - C_{\nu''}$

1) A. Murakami et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **230**(2), 125 (2005) 2) E. Sato et al., *J. Mol. Spectrosc.*, to be published. 3) J. L. Alonso et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **156**(2), 341 (1992) 4) L. H. Scharpen et al., *J. Chem. Phys.*, **49**(7), 3041 (1968) 5) J. H. Burkhalter, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1172 (1955) 6) J. R. Durig et al., *J. Chem. Phys.*, **57**(5), 1896 (1972) 7) J. L. Alonso, *J. Mol. Struct.*, **73**, 63 (1981) 8) Y. S. Li, *J. Phys. Chem.*, **88**(18), 4049 (1984)