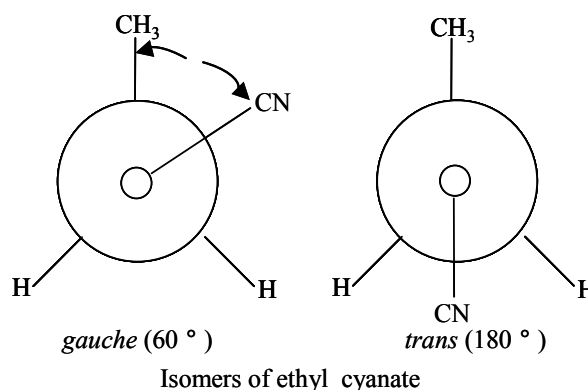


*gauche* 型-シアン酸エチルのマイクロ波スペクトル

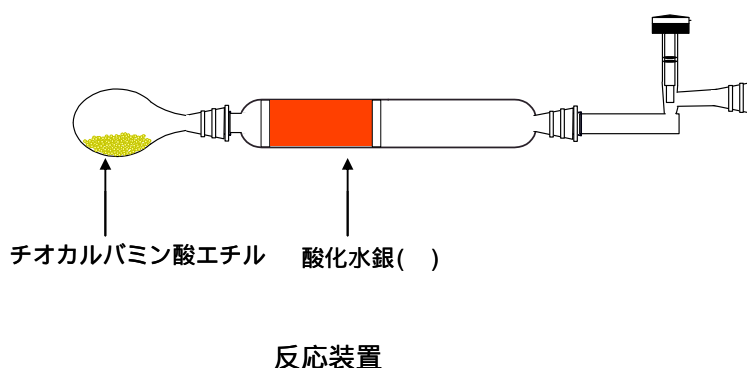
(上智大・理工) 渡辺 弘之, 久世 信彦, 酒泉 武志

【目的】不安定分子シアン酸エチル ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCN}$ ) は時間が経つとイソシアン酸エチル ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NCO}$ ) に異性化することが知られている。OCN 基とアルキル基を有する分子は  $\text{CH}_3\text{-OCN}$ 、 $\text{CH}_3\text{-NCO}$  が報告されている。  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NCO}$  の回転異性体はメチル基と NCO 基とが *cis* 型のみが報告されている<sup>1)</sup>。  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCN}$  については、本研究室の牟礼<sup>2)</sup> によって、マイクロ波による研究が行われ、



*trans* 型の回転定数、双極子モーメント、振動励起状態、同位体置換種 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OC}^{15}\text{N}$ ) の観測と、N 原子の  $r_s$  座標から *trans* 型  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCN}$  であると決定された。一方 Pasinazki らの赤外分光による研究では、メチル基と -OCN 基とが *gauche* 型と *trans* 型をとっている、2 つの回転異性体が報告されている<sup>3)</sup>。本研究では、マイクロ波分光において未だ観測されていない *gauche* 型のスペクトルを観測し、振動基底状態の分子定数を決定すると共に、振動励起状態のスペクトルを観測し、この分子の振動の知見を得ることを目的とした。

【実験】  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCN}$  の生成は、市販品の酸化水銀 ( $\text{HgO}$ ) と合成したチオカルバミン酸エチルとを用い、気相 固相反応で生成させた。チオカルバミン酸エチルは、エタノール、水酸化ナトリウム水溶液、二硫化炭素、クロロ酢酸ナトリウム水溶液、アンモニア水を用い三段階



で合成した。酸化水銀とチオカルバミン酸エチルの反応は、チオカルバミン酸エチルの融点が約 40 と低いので、サンプル管と酸化水銀の入ったストレート管をアルミ箔で覆い 10 分間約 36 で暖めた。オレンジ色であった酸化水銀が茶色になったところで、反応が十分に進んだと判断した。まず、得られた生成物を直接四重極型質量分析計に導入し、イオン化電圧 11.0 eV で観測し、 $m/z71(\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})$ 、 $m/z56(\text{C}_2\text{H}_2\text{NO})$ 、 $m/z29(\text{C}_2\text{H}_3)$  を得た。ピーク  $m/z71$  は上記反応を考慮すると  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OCN}$  が期待される。マイクロ波分光器は 100 kHz 矩形波-Stark 変調型分光器を使用し、試料圧 0.04–0.06 Torr、Stark 電圧 40 ~ 1000 V の条件下、周波数範囲 26.5 ~ 60.0 GHz のマイクロ波スペクトルを室温で測定した。*ab initio* 分子軌道計算は、MP2/6-311+G(d,p) のレベルで行った。

1) T. Sakaizumi, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2908-2912 (1976).

2) H. Mure et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **138**, 375-382 (1989).

3) T. Pasinazki et al., *J. Phys. Chem. A*, **107**, 1720-1726 (2003).

## 【結果と考察】

### (1) *gauche* 型の振動基底状態のスペクトル

最初に CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OCN の *trans* 型のマイクロ波スペクトルを観測し、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-OCN の生成を確認した後に、*gauche* 型の予測周波数周辺を測定した。その結果、約 6500 MHz の間隔で *K*-Structure と考えられる、*a* type-*R* branch の特徴を持つ吸収線が得られた。これらの吸収線群とその周波数の値から、回転量子数 *J* を算出した。Stark 挙動をもとに、*K*<sub>1</sub> = 0, 1, 2 の吸収線を帰属し、*K*-Structure の吸収線群を含めて計 44 本を帰属し、分子定数を決定した (Table 1)。その結果、*I* の観測値が -14.798(2) u<sup>2</sup> となり、*trans* 型よりはるかに大きく、類似分子である *skew* 型 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-NO<sup>4)</sup> の -15.461(17) u<sup>2</sup>、*gauche* 型 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-SCN<sup>5)</sup> の -19.2295(17) u<sup>2</sup> と近い値をとっていた。

### (2) *gauche* 型の振動励起状態のスペクトル

*gauche* 型の振動励起状態のスペクトルは、基底状態の高周波数側に現れる *trans* 型と異なり、約 200 MHz 低周波数側に観測された。また、振動励起状態のスペクトルパターンは *cis* 型の CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-NCO の振動励起状態のパターン (*v* が大きくなるに従い、低周波数側にシフトする) と類似していた。遠心力歪定数 *J*<sub>*K*</sub> の値が -39.1(50) kHz と負であることも類似していた。

### (3) 振動励起状態のスペクトルの振動モード

Pasinazki の振動計算によると *gauche* 型の振動数は 77 cm<sup>-1</sup> (C-O torsion)、188 cm<sup>-1</sup> (CCO bending 45%; OCN bending 25%; C-C torsion 23%) であるので、相対強度比から得られた振動数 104(33) cm<sup>-1</sup> の振動励起状態のスペクトルは、C-O torsion によるものであると考えられる。現在、CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>-OCN のマイクロ波スペクトルを観測中である。

Table 1 Observed and calculated molecular constants

	<i>gauche</i>				<i>trans</i> <sup>f)</sup>	
	<i>v</i> =0		<i>v</i> =1	<i>v</i> =2	<i>v</i> =0	
	Obsd	Calcd <sup>e)</sup>	Obsd	Obsd	Obsd	Calcd
<i>A</i> /MHz	11858(2) <sup>a)</sup>	11724.2	12048(4)	12225(4)	30055(94)	30305.1
<i>B</i> /MHz	3549.60(4)	3510.99	3522.93(6)	3501.60(6)	2543.53(1)	2510.21
<i>C</i> /MHz	2969.17(4)	2936.14	2957.17(6)	2947.70(6)	2419.67(1)	2387.97
<i>B</i> + <i>C</i> /MHz	6518.77(8)	6447.13	6479.10(12)	6449.30(12)	4963.20(2)	
$\Delta_J$ /kHz	4.0(3)		5.6(4)	8.4(4)		
$\Delta_{JK}$ /kHz	-35.9(6)		-44.7(9)	-55.9(9)		
$\Delta I^b$ (u <sup>2</sup> )	-14.798(2)	-14.924	-14.500(4)	-14.218(4)	-6.64(5)	-6.37
$\kappa^c$	-0.86943(2)	-0.86917	-0.87554	-0.88059	-0.99104	-0.99124
$\omega$ /cm <sup>-1</sup>			104(33)	188(58)		
<i>N</i> <sup>d)</sup>	44		41	43	20	

a) 1 $\sigma$

b)  $\Delta I = I_c - I_b - I_a$

c)  $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$

d) Number of fitting transitions

e) Calculated by ab initio calculation at the MP2/6-311+G(d,p) level

f) Ref.(2)

4) A. Peter Cox et al., *J. Chem. Soc.*, **90**, 2171-2182 (1994).

5) A. Bjorseth et al., *J. Mol. Struct.*, **11**, 15-23 (1972).