

# CH<sub>3</sub>OC(O)NCO と CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub> のマイクロ波分光

(上智大院理工) ○渡部慎一郎・辰野佑典・町田明慧・川嶋良章・久世信彦

MW spectroscopy of CH<sub>3</sub>OC(O)NCO and CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub>

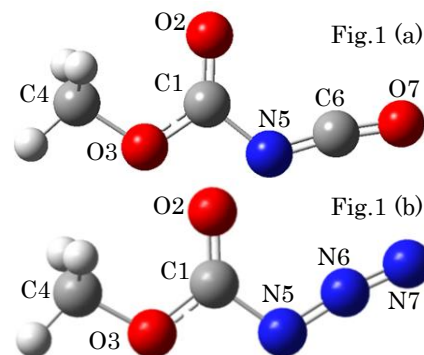
(Sophia Univ.) Shinichiro Watanabe, Yusuke Tatsuno, Asato Machida,  
Yoshiyuki Kawashima, Nobuhiko Kuze

The ground-state rotational spectra of methoxycarbonyl isocyanate (CH<sub>3</sub>OC(O)NCO) and methyl azidoformate (CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub>) were observed by beam-Fourier transform microwave spectroscopy. The rotational spectra of *a*-type transitions were assigned. The comparison of the observed spectroscopic constants with the calculated ones led to the conclusion that the assigned spectrum was due to the *syn-syn* form that NCO or N<sub>3</sub> group and CH<sub>3</sub>O group were found to be at the *syn* position with respect to the C=O bond.

【序】 methoxycarbonyl 基 (CH<sub>3</sub>OC(O)) を有する methoxycarbonyl isocyanate (CH<sub>3</sub>OC(O)NCO)は、低温マトリックス中で 193 nm の UV レーザーを照射することにより、methoxycarbonyl nitrene (CH<sub>3</sub>OC(O)N)に分解する。同様に類似分子である methyl azidoformate (CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub>) も 266 nm の UV レーザーを照射することで CH<sub>3</sub>OC(O)N に分解する。さらに、CH<sub>3</sub>OC(O)N は 365 nm の UV レーザーを照射することで Curtius 転移を起こし、methoxy isocyanate (CH<sub>3</sub>ONCO)に異性化する[1]。この光化学反応では親分子の立体配座が反応生成物の収率に影響すると考えられる。そのため、親分子の安定配座に関する情報は重要である。本研究ではフーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法により CH<sub>3</sub>OC(O)NCO と CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub> の回転スペクトルを測定することにより立体配座を決定すること、また回転スペクトルに見られる分裂からメチル基の内部回転と核四極子分裂を解析することを目的とした。

【実験】 **CH<sub>3</sub>OC(O)NCO** 試料は Zeng 研究室が合成したものをを用いた。アルゴンに試料を 0.4 %混合したガスを調製した。Balle-Flygare 型 FTMW を用いて押し圧 2 atm のもとでパルスノズルから超音速ジェットで試料ガスを真空チェンバーに噴出させた。周波数領域 10-16 GHz を 0.25 MHz 毎に積算 20 回で回転スペクトルを掃引した。精密測定は積算 20-200 回で行った。**CH<sub>3</sub>OC(O)N<sub>3</sub>** 試料を以下の手順で合成した。アジ化ナトリウム(NaN<sub>3</sub>) 100 mg に精製水 270 μL を加えた水溶液と、クロロギ酸メチル(CH<sub>3</sub>OC(O)Cl) 60 μL を混合し、液温 50 °C で約 110 時間攪拌した後、無水硫酸ナトリウムを 3.6 g 加えて脱水した。なお、混合、攪拌、脱水は全て真空下で行った。回転スペクトルの測定は 0.5 %混合したガスをを用い、押し圧 3 atm、周波数領域 8-25 GHz を積算回数 100-1000 で行った。

【結果と考察】 **1. CH<sub>3</sub>OC(O)NCO のスペクトル** 実験に先立ち、CH<sub>3</sub>OC(O)NCO の安定配座を量子化学計算から求めた。ここで、CH<sub>3</sub>OC(O)NCO の C1-O3 結合 (φ<sub>1</sub>)、C1-N5 結合まわりの二面角をそれぞれ φ<sub>1</sub>、φ<sub>2</sub> とする。Gaussian09 プログラムによる MP2/cc-pVDZ レベルの *ab initio* 計算により φ<sub>1</sub> を 0°-180°、φ<sub>2</sub> を 0°-360°まで 15°ずつ変化させながら行い、構造最適化を行った。その結果、NCO 基と CH<sub>3</sub>O 基が C=O 結合に対して *syn-syn* 配座が最安定構造であることがわかった。回転スペクトルの帰属の結果、*syn-syn* 配座の  $J = 4 \leftarrow 3$ ,  $J = 5 \leftarrow 4$ ,  $J = 6 \leftarrow 5$



の  $a$  型  $R$  枝 ( $K_a = 0-2$ ) 遷移が測定できた。また、メチル基の内部回転による  $A-E$  分裂と、 $^{14}\text{N}$  核スピン由来の核四極子分裂による超微細構造が観測できた。核四極子分裂は  $\Delta F = \Delta J$  の回転遷移強度が強いので、各  $\Delta J = 1$  の回転遷移は核四極子分裂で 3 本、 $A-E$  分裂で 2 倍、つまり計 6 本に分裂している。 $A/E$  両状態全体の遷移周波数同時解析にプログラム XIAM を用いた。ただしメチル基の方向余弦は量子化学計算により最適化した分子構造から計算された値に固定した。非対称コマに対する Watson の  $A$ -reduced Hamiltonian にメチル基の内部回転項と  $^{14}\text{N}$  核の超微細構造を取り入れたハミルトニアンにより、最小二乗法解析を行い、回転定数と遠心力歪定数、内部回転障壁  $V_3$  および核四極子結合定数を決定した。実験より得られた回転定数を量子化学計算より得られた回転定数と比較すると、*syn-syn* 配座の値と精度よく一致した。現在、同位体種や他の異性体の測定に取り組んでいる。

**2.  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}_3$  のスペクトル**  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}_3$  は Kakar と Quade が Stark 変調型マイクロ波分光法によって 18-36 GHz の周波数領域を測定されており、 $\text{N}_3$  基と  $\text{CH}_3\text{O}$  基が  $\text{C}=\text{O}$  結合に対して *syn-syn* 配座が最安定構造であることが報告されている [2]。今回は報告されている遷移周波数に加え、さらに低周波数側のラインも測定した。プログラム XIAM を用い、 $A-E$  分裂を解析することで  $J=3 \leftarrow 2$  から  $J=8 \leftarrow 7$  までの  $A$  状態 21 本、 $E$  状態 16 本の  $a$ -type  $R$ -branch の遷移を帰属した。メチル基の内部回転を加味したハミルトニアンにより、最小 2 乗法解析を行い、回転定数と内部回転障壁  $V_3$  を決定した。この実験値は Stark 変調型マイクロ波分光法による実験値よりも精度が高くなった。しかし、観測されたスペクトルは 3 個の  $^{14}\text{N}$  核スピンが複雑に相互作用しているため、超微細構造の解析まで至らなかった。3 個の  $^{14}\text{N}$  核の超微細構造を取り入れたハミルトニアンとその最小二乗法解析を行うプログラムが必要である。また、今回得られたスペクトルの強度は、他の異性体を測定には困難であった。合成収率の向上や、混合ガスに十分に試料を注入できる方法を模索している。

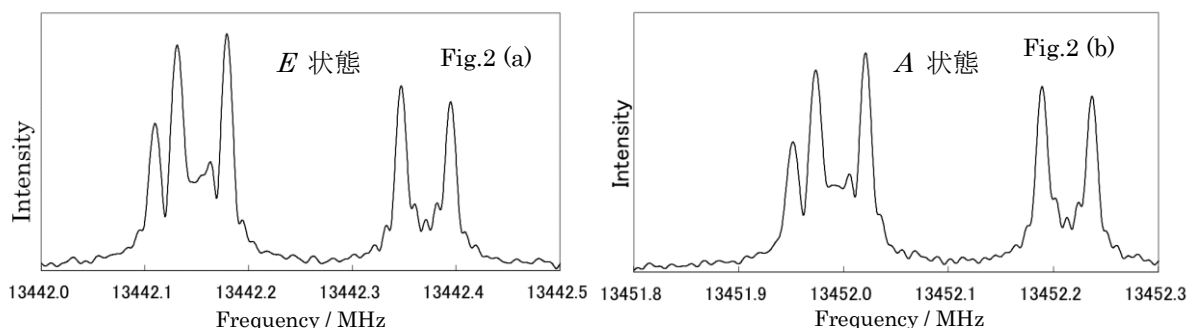


Fig.2 (a) and (b) Observed spectra of the  $JK_{-1} K_{+1} = 523 \leftarrow 422$  transitions for  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCO}$

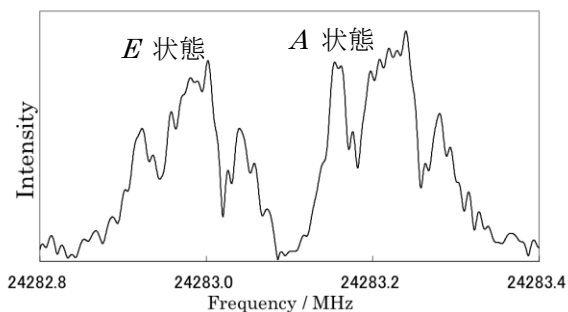


Fig.3 Observed spectra of the  $JK_{-1} K_{+1} = 716 \leftarrow 615$  transitions for  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}_3$

← 615 transitions for  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}_3$

#### 【参考文献】

- [1] H. Li, Z. Wu, D. Li, H. Wan, J. Xu, M. Abe, X. Zeng, *Chem. Commun.*, **53**, 4783-4786 (2017)  
 [2] R. K. Kakar, C. R. Quade, *J. Chem. Phys.*, **72**(7), 4123-4131 (1980)

Table Observed and calculated spectroscopic constants

	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NCO}$		$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{N}_3$		
	Obs. <sup>a</sup>	Calc. <sup>b</sup>	Obs. <sup>a</sup>	Obs. <sup>c</sup>	Calc. <sup>b</sup>
$A$ /MHz	11030.018(8)	11011.7181	10701.9736(9)	10702	11012.9196
$B$ /MHz	1417.6362(11)	1411.1183	1568.6668(26)	1568.66	1410.0667
$C$ /MHz	1266.5552(10)	1260.7082	1380.1604(25)	1380.22	1259.8850
$\Delta_J$ /kHz	0.122(13)	0.119			
$\Delta_{JK}$ /kHz	3.85(12)	2.49			
$V_3/\text{cm}^{-1}$	419.837(54)	450.273	398.42(64)	400(10)	362.98
$\gamma_{aa}$ /MHz	2.991(57)	2.912			

a) ( ):1 $\sigma$ , b) MP2/cc-pVTZ, c) ref. [2]