

低温マトリックス中におけるイソシアン酸-HX(X=Cl, Br)錯体の振動スペクトルと構造

(岩手大工) ○鈴木映一, 鈴木恵美, 黒澤世理

【緒言】イソシアナート ($-N=C=O$) はその高い反応性から多くの有用な合成反応に利用される。また NO_x と炭化水素との大気化学反応の中間体としても考えられており、種々の分子との反応性を調べることは意義深い。イソシアン酸 (HNCO) は $N=C=O$ 構造を持つ最も簡単なモデル分子であると同時に、それ自身星間空間での反応に関わる分子としても注目され、 H_2O や NH_3 との反応性が研究されている。HNCO は等電子構造を持つケテン H_2CCO と同様に求核試薬との反応性に富むが、N 原子上には非共有電子対が存在するため求電子試薬との反応にも興味を持たれる。本研究では HNCO と最も単純なプロトン酸である $HX(X=Cl, Br)$ との系について、低温マトリックス法を用いて両者が形成する錯体を捕捉し、振動スペクトルと量子化学計算からその構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】HNCO と HX はそれぞれ Ar で希釈し、Figure 1 に示した装置を用いて、閉サイクル He 冷凍機で 9–20 K に冷却した CsI 基板上に co-deposition した。その後、Nicolet Magna750 を用いて基板温度 9 K, 分解能 1 cm^{-1} で FTIR スペクトルを測定した。また基板温度を 33 K まで上げてアニールを行いスペクトルの変化を調べた。錯体の構造最適化及び調和振動数計算は Gaussian 03 を用いて岩手大学情報処理センターの Altix3700 上で行った。

【結果と考察】Figure 2 に 20 K で co-deposition した HNCO と HCl の Ar マトリックス FTIR スペクトルを示す。いくつかの振動領域でそれぞれ単独のスペクトルには見られない新たな吸収が観測された。HCl 伸縮振動の低波数側、HNCO の HNC 変角及び NCO 変角振動領域にはそれぞれ二種類の新たな吸収が現れ、アニールによって吸収強度が増大するものと減少するもの (●及び⊙で示す) に分かれた。これより Ar マトリックス中では二種類の HNCO–HCl 水素結合錯体が生成したと推察される。また、濃度や co-deposition 時の基板温度を変えた実験の結果から、これらはいずれも 1:1 錯体と考えられる。

生成した錯体の構造を推定するため量子化学計算により様々な初期構造から 1:1 HNCO–HCl 錯体の構造最適化を行った結果、二種類の局所安定構造が得られた。Figure 3 に MP2/6-311++G(2d,2p)での結果を示す。Type N は HNCO の分子平面内から HCl が N 原子と水素結合する C_s 対称の構造であり、N 上の非共有電子対の広がりから予想される形と合致する。一方 Type O は HNCO 平面の上方から HCl が O 原子と水素結合する構造であり、 H_2CCO –HCl 錯体で得られた構造の一つと類似している。

二種類の構造で調和振動数を計算して各モノマーからの振動数シフトを求め、実測値と比較した結果を Table に示す。HCl 伸縮振動の低波数シフトの大きさや、HNCO 部分の振動数のシフト方向を基準に帰属を行うと、アニールで強度が増大した吸収は Type N に、強度が減少した吸収は Type O によく対応した。従って Ar マトリックス中で

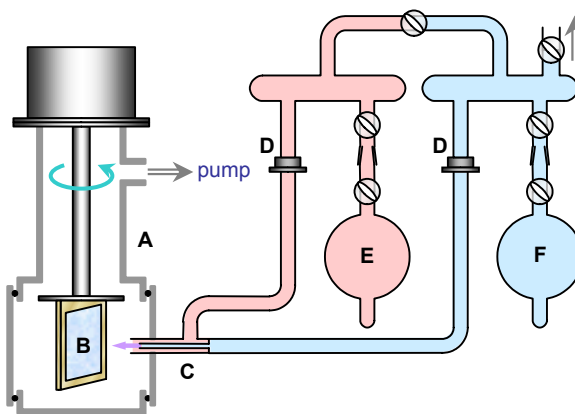


Figure 1. Apparatus for co-depositon.

A: low temperature cryostat; B: CsI plate; C: co-axial dual tube; D: needle valve; E: HX/Ar; F: HNCO/Ar

は計算で得られた二種類のタイプの水素結合錯体が生成したといえる。Counterpoise法で BSSE 補正を行った錯体の安定化エネルギーは **Type N** が -7.28 kJmol^{-1} , **Type O** が -5.73 kJmol^{-1} で **Type N** がやや安定となった。これはアニールによって **Type O** の吸収が減少し **Type N** の吸収が増大したことに符合している。

なお HNCO–HBr の系についてもほぼ同様の結果が得られており上述の結論を支持するが、詳細については当日議論する。

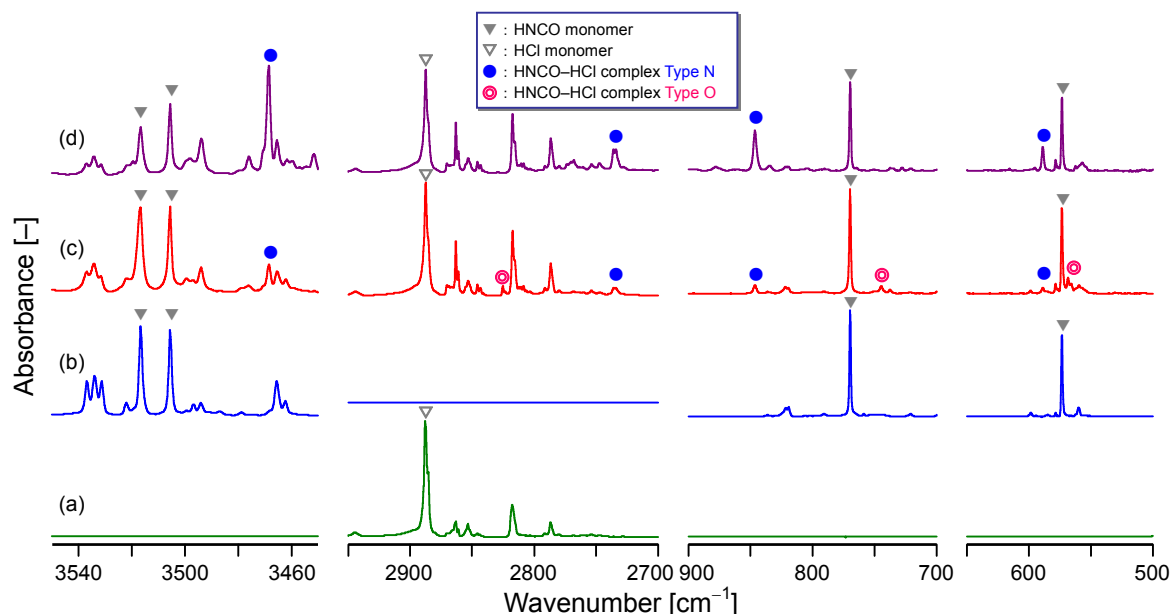


Figure 2 FTIR spectra of HNCO and HCl co-deposited at 20 K in solid Ar.

(a): HCl/Ar; (b): HNCO/Ar; (c): HNCO/Ar + HCl/Ar; (d): HNCO/Ar + HCl/Ar after annealing at 33 K. All spectra were recorded at 9 K.

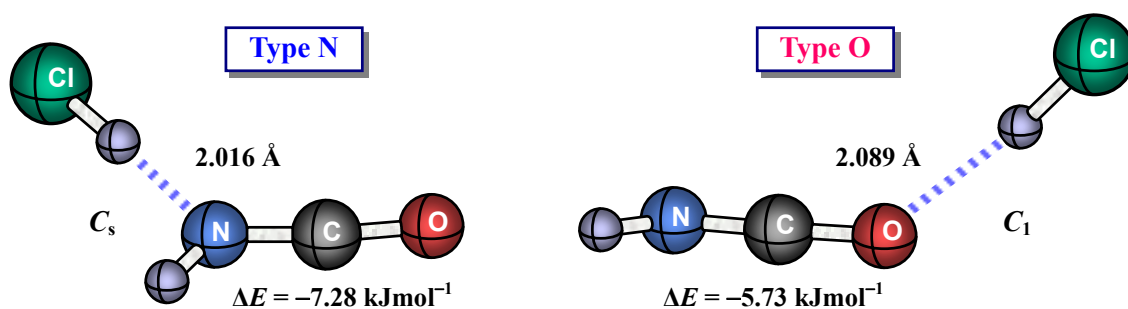


Figure 3 Optimized geometries of HNCO–HCl complex at MP2/6-311++G(2d,2p) level.

$$\Delta E = \{E_0(\text{complex}) + ZPE(\text{complex})\} - \{E_0(\text{HNCO}) + ZPE(\text{HNCO}) + E_0(\text{HCl}) + ZPE(\text{HCl})\} + \text{BSSE}$$

Table Calculated and experimental (in Ar) frequencies (cm^{-1}) of HNCO–HCl complexes.

Mode	Calculated [MP2/6-311++G(2d,2p)]					Experimental (in Ar)			Assignment		
	Complex (N) ^{a)}		Complex (O) ^{a)}		Monomer	Complex		Monomer			
	ν_{complex}	$\Delta\nu^{\text{b)}$	ν_{complex}	$\Delta\nu^{\text{b)}$	ν_{monomer}	ν_{complex}	$\Delta\nu^{\text{b)}$	ν_{monomer}			
HNCO	ν_1	3685.7	-36.4	3729.8	+7.7	3722.1	3468.5	-42.6	3511.1	N–H str (N)	
	ν_2	2303.4	-4.4	2313.7	+5.9	2307.8	—	—	2259.0	NCO asym str	
	ν_3	1283.9	-4.7	1295.6	+7.0	1288.6	—	—	1315.0	NCO sym str	
	ν_4	891.9	+78.7	778.3	-34.9	813.2	846.5	+76.7	769.8	HNC def (N)	
							744.7	-25.1			HNC def (O)
	ν_5	626.2	-3.6	626.9	-2.9	629.8	—	—	697.2	NCO out-of-plane def	
ν_6	608.6	+33.5	573.2	-1.9	575.1	588.9	+15.5	573.4	NCO in-plane def (N)		
						568.5	-4.9			NCO in-plane def (O)	
HCl	ν_s	2814.3	-187.9	2939.6	-62.6	3002.2	2735.9	-134.6	2870.5	H–Cl str (N)	
							2734.1	-136.4			H–Cl str (N)
							2825.4	-45.1			H–Cl str (O)

^{a)} (N) : Type N complex, (O) : Type O complex.

^{b)} $\Delta\nu = \nu_{\text{complex}} - \nu_{\text{monomer}}$.