

1P088

低温マトリックス法と量子化学計算による $\text{SO}_3\text{-CH}_3\text{NC}$ 錯体の振動スペクトルと構造

(岩手大・工) ○阿部 勇介、鈴木 映一

[緒言] SO_3 は強い酸化剤・ルイス酸として働き、 SO_x の一つとして大気化学の観点からもその反応性に興味もたれる。過去に当研究室では SO_3 と CH_3CN および CH_3NC との反応に関して低温マトリックス法による研究を行っており、その結果 $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 系では量子化学計算で求められる C_{3v} 構造の $\text{SO}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ 錯体の形成が確認されたのに対し、 $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{NC}$ 系では錯体の形成が確認されなかった。また、 $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{NC}$ 系では CH_3NCO , SO_2 および CO_2 の生成が確認されたため、 $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 系よりも反応が進行しやすく錯体の捕捉が困難であると考えられた。そこで本研究では、より錯体の捕捉が期待できる条件で SO_3 と CH_3NC の反応に関して低温マトリックス法による実験を行うとともに、量子化学計算の面からも $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 系と比較することで反応に関する知見を得ることを目的とする。

[実験方法] 図 1 のように反応の進行を防ぐため別々の経路で極低温の基板へ向かう 2 本の真空ラインを用い、一方に SO_3 を接続し、温度により蒸気圧を調整して Ar 気流中に昇華させ、他方からは Ar ガスで希釈した CH_3NC を流し、両者を co-deposition した後に FTIR スペクトルを測定した。重水素置換体 CD_3NC を用いた実験も行い、吸収帰属の参考にした。また、Gaussian 03 を用いて $\text{SO}_3\text{-CH}_3\text{NC}$ 錯体の構造最適化と調和振動数計算を B3LYP/aug-cc-pVTZ レベルで行い、吸収帰属の参考にした。さらに Bader らの AIM 理論に基づく解析を行い、 SO_3 と CH_3NC の結合の性質を詳しく調べ、 $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 系と比較した。

[結果と考察] co-deposition で得られたマトリックススペクトルでは、 SO_3 と CH_3NC 単独では観測されなかった吸収が 6 つの領域で観測された。そのうち CH_3NC の最も強度の強い吸収が観測される NC 伸縮振動領域(図 2)では、 2305.6 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。この吸収は CH_3NC モノマーから 144.8 cm^{-1} 高波数シフトしており、図 5 に示した $\text{SO}_3\text{-CH}_3\text{NC}$ 錯体の最適化構造における計算でも 91.8 cm^{-1} の高波数シフトであったため対応している。また、 SO_3 の非対称伸縮振動領域(図 3)では、 1359.1 cm^{-1} に新たな吸収が観測された。この吸収は SO_3 モノマーから 26.0 cm^{-1} 低波数シフトしており、計算の 11.8 cm^{-1} の低波数シフトと対応するため

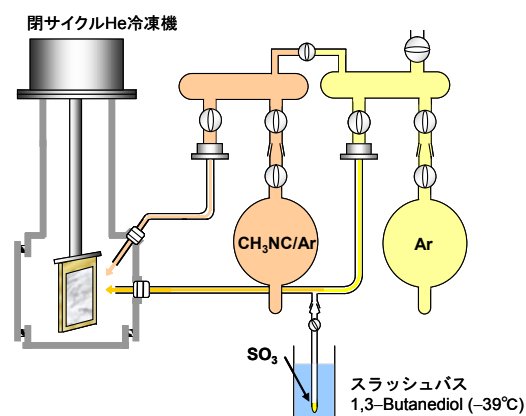


図 1 マトリックス単離実験装置

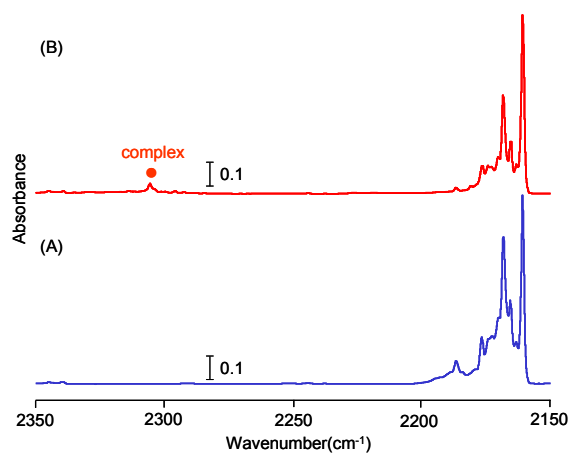


図 2 Ar マトリックス単離スペクトル (NC 伸縮振動領域)
(A) $\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$ (B) $\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$

SO₃-CH₃NC 錯体に由来する吸収と考えられる。SO₃ の非対称変角振動領域(図 4)では、551.5 cm⁻¹ に新たな吸収が観測された。この吸収は SO₃ モノマーから 24.5 cm⁻¹ 高波数シフトしており、計算の 10.8 cm⁻¹ の高波数シフトと対応するため SO₃-CH₃NC 錯体に由来する吸収と考えられる。

MP2法を含むB3LYP/aug-cc-pVTZ以外の様々なレベルでの計算も行ったが、どの結果でも SO₃-CH₃NC 錯体形成に伴う振動数シフトは実験よりも絶対値が小さくなった。そこで、SCRF Onsager モデルで周囲の媒体(Ar)の影響を考慮して構造最適化と調和振動数計算を行ったところ、振動数シフトの絶対値が大きくなり実験値にやや近づいた。

量子化学計算で図 5 のような SO₃-CH₃NC 錯体の最適化構造が得られたが、これは SO₃-CH₃CN 錯体と同様のものではなかった。しかし構造の類似性に反して、SO₃ 非対称伸縮振動のシフト方向は SO₃-CH₃NC 錯体では低波数シフト、SO₃-CH₃CN 錯体では高波数シフトと異なっていた。また、2 つの錯体は実験での捕捉のしやすさという点でも異なっていた。

これらの違いが、それぞれの錯体において特に S 原子が関与する結合の性質が異なることによるものではないかと考え、AIM 理論に基づく電子密度解析により詳しく調べた。その結果、CH₃NC では S 原子に配位する C 原子の電子は S 原子側へやや偏るようによく分布しているが、CH₃CN では配位する N 原子の電子は偏りがなく狭い範囲に集中していた。また、SO₃-CH₃NC 錯体の方が錯体形成後の分子間 bond critical point (BCP) における電子密度の値や、SO₃ 部分の電荷と原子体積の変化が大きくなっていることから、分子間相互作用の性質に違いがあることが示唆される。これは、SO₃/CH₃NC 系と SO₃/CH₃CN 系でみられる反応挙動の違いの一因と考えられる。

[結言]

- SO₃ と CH₃NC を co-deposition することで新たな吸収がいくつか観測され、量子化学計算との対応からそれらの吸収を SO₃-CH₃NC 錯体に由来するものと帰属した。
- 電子密度解析から SO₃/CH₃NC 系と SO₃/CH₃CN 系では錯体における分子間相互作用の性質が異なることが示唆された。

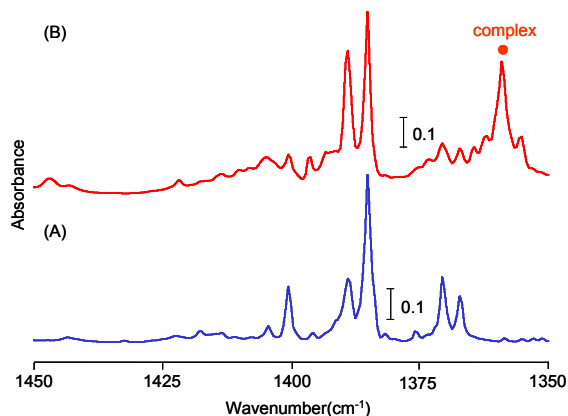


図 3 Ar マトリックス単離スペクトル (SO₃ 非対称伸縮振動領域)
(A) SO₃/Ar (B)SO₃/CH₃NC/Ar

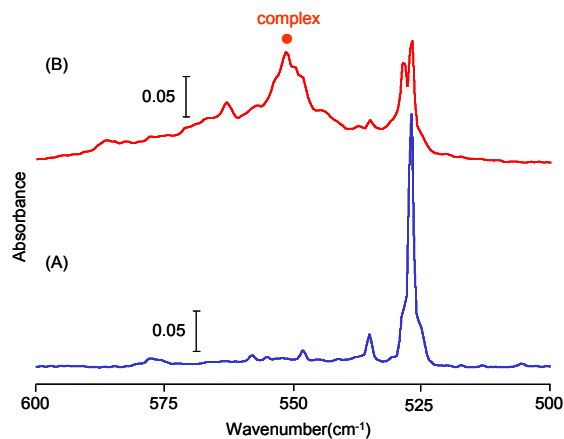


図 4 Ar マトリックス単離スペクトル (SO₃ 非対称変角振動領域)
(A) SO₃/Ar (B)SO₃/CH₃NC/Ar

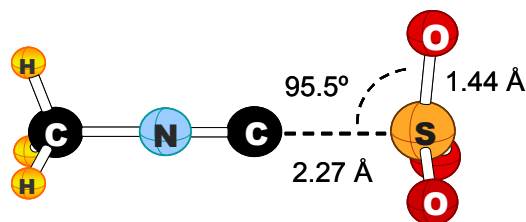


図 5 SO₃-CH₃NC 錯体の最適化構造