

低温マトリックス中における $\text{CH}_3\text{NCO}-\text{NH}_3$ 錯体の振動スペクトルと相互作用

(岩手大・工) ○鈴木 映一, 黒澤 世理, 清水 津志

【緒言】イソシアナート類 ($\text{RN}=\text{C}=\text{O}$) への求核付加反応は, 反応性が高くウレタン結合形成など実用的にも有用で, 反応機構についての研究も多い. 求核試薬分子が $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 基の C 原子に配位する構造を含む中間体が考えられているが, それらを直接捕捉した例はほとんどない. また, HNCO と NH_3 や H_2O との系では低温マトリックス中や低温固体上での分光研究があるが, HNCO はプロトン酸でもあるため, これらの場合 H 供与体として働いている. そこで本研究ではメチルイソシアナート (CH_3NCO) と NH_3 との分子錯体を低温マトリックス法によって捕捉し, その構造を明確にして反応性に関する知見を得ることを目的とする.

【実験および計算】 CH_3NCO は CH_3COCl と NaN_3 から合成し真空ライン中で精製した. CH_3COCl は CH_3COOH と SOCl_2 から合成した. CD_3NCO は CD_3COOH を用いて同様に合成した. イソシアナートおよび NH_3 をそれぞれ Ar で希釈し, 流量を調節しながら 20 K に冷却した CsI 板上へ同時に吹き付けた. その後 9 K に温度を下げ, Nicolet Magna750 を用いて FTIR スペクトルを測定した. 量子化学計算は Gaussian 03 を用いて岩手大学情報処理センターの Altix3700 上で行い, モノマーおよび錯体の最適化構造と調和振動数を求めた. また, Atoms in Molecules (AIM) 理論に基づく電子密度解析は, AIMPAC プログラムを用いて行った.

【結果と考察】 $\text{CH}_3\text{NCO}/\text{Ar}$ と NH_3/Ar を同時に吹き付け FTIR スペクトルを測定すると, 各成分単独ではみられない新たな吸収が観測された. CH_3NCO の各振動領域でのスペクトルを Fig. 1 (a), (b) に示す. CH_3NCO モノマーの $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 非対称伸縮振動の低波数側 2285.6 cm^{-1} (波数シフト $\Delta\nu = -7.1\text{ cm}^{-1}$), CH_3 変角振動の低波数側 $1444.9, 1413.6\text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = -4.5, -8.4\text{ cm}^{-1}$), CH_3 横揺れ振動の低波数側 1124.5 cm^{-1} ($\Delta\nu = -10.6\text{ cm}^{-1}$), C-N 伸縮振動の高波数側 863.6 cm^{-1} ($\Delta\nu = +6.7\text{ cm}^{-1}$) 等に新たな吸収が認められる. $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動領域には結合音と考えられる多数の吸収も存在して帰属が判別しにくい, (c), (d) に示した $\text{CD}_3\text{NCO}/\text{NH}_3/\text{Ar}$ の系では $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ モードの低波数シフトであることがはっきりとわかる. これらはいずれもイソシアナートの吸収の近傍に現れており, 分子錯体の形成が示唆される. また, NH_3 対称変角振動のかなり高波数側 1015.7 cm^{-1} ($\Delta\nu = +41.2\text{ cm}^{-1}$) にも新たな吸収が観測された. イソシアナート

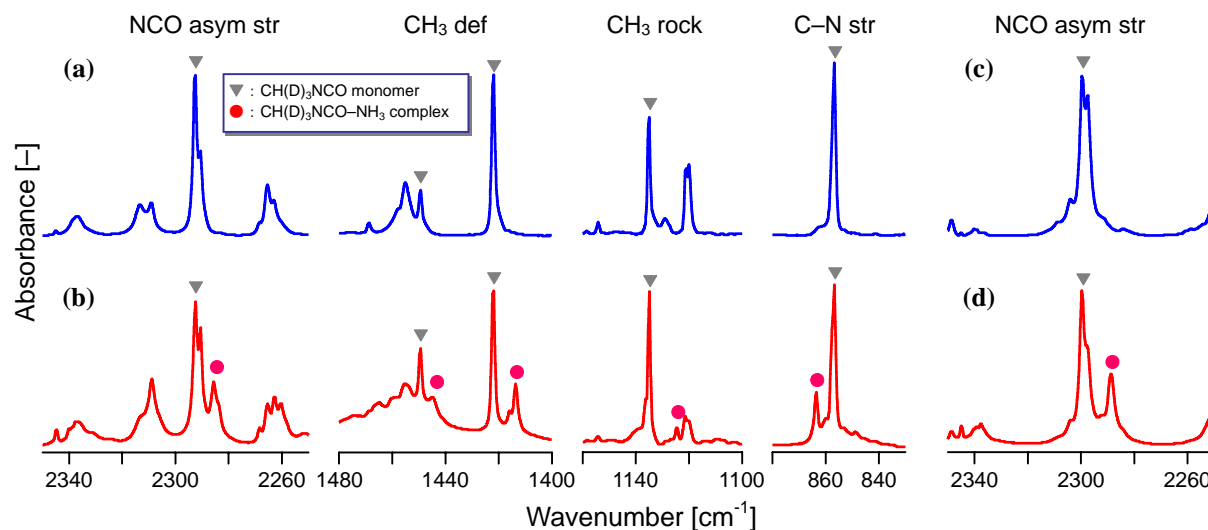


Fig. 1 FTIR spectra of methyl isocyanate and NH_3 co-deposited at 20 K in solid Ar.
(a): $\text{CH}_3\text{NCO}/\text{Ar}$; (b): $\text{CH}_3\text{NCO}/\text{Ar} + \text{NH}_3/\text{Ar}$; (c): $\text{CD}_3\text{NCO}/\text{Ar}$; (d): $\text{CD}_3\text{NCO}/\text{Ar} + \text{NH}_3/\text{Ar}$.

トと NH₃ の濃度や、吹き付け温度等の条件を変えた実験での相対強度から、これらは同一の分子種に由来することがわかった。

B3LYP/6-311++G(2d,2p)レベルでの量子化学計算で CH₃NCO-NH₃ 1:1 錯体の構造最適化を行ったところ、NH₃ の H が CH₃NCO の O 原子に向けた **Type O** と、N 原子に向けた **Type N** の、C_s 対称性を持つ二種類の局所安定構造が求まった。

Fig. 2 にそれらの構造を示す。安定化エネルギーはそれぞれ-7.44, -3.71 kJ/mol で **Type O** の方が安定であった。両構造で計算した調和振動数の錯体形成によるΔνは多くの振動モードで類似していたが、CH₃ 横揺れ振動の小さな高波数シフト、NH₃ 変角振動の大きな高波数シフトの点で、**Type O** の方が実験結果との対応がよかった。従って Ar マトリックス中で生成したのは **Type O** のような構造の 1:1 錯体と考えられる。ただ低波数の一部の振動モードでは計算と実験で矛盾もあり、計算レベルによる違いも認められた。

錯体における結合、特に NH₃ の求核攻撃を示唆する相互作用の有無について知見を得るため、AIM 解析を行った。B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルでの **Type O** の電子密度 (ρ) における、C_s 対称面上での等高線、gradient path (GP), critical point (CP) 等の結果を **Fig. 3** に示す。NH₃ の H, N と CH₃NCO の O, H との間には bond CP (BCP, ■) と bond path (—) が存在しており、GP の様子からも相互作用の存在がわかる。両 BCP における ρ, ∇²ρ, H 原子の原子電荷等の値は Popelier による水素結合の基準¹⁾ に合致しており、NH₃ と CH₃NCO の間の領域には ring CP (RCP, ◆) も存在する。従って錯体は NH-O, CH-N の水素結合を含む環状構造と考えられ、求核攻撃につながる NH₃ の N と CH₃NCO の C との相互作用は認められなかった。 **Type N** の場合も **Fig. 2** (b) に示した環状構造に対応する結果となった。L (= -∇²ρ) における CP を調べると、CH₃NCO モノマー、両錯体いずれにおいても、求核攻撃部位に対応するといわれる (3, +1) CP が C_s 対称面上の C 原子の両側に存在したが、錯体形成による大きな違いはみられなかった。N=C=O 基に対する求核攻撃の理解には、複数の塩基分子や周囲の媒体の影響を考慮に入れた検討が必要と思われる。

¹⁾ P. Popelier, "Atoms in Molecules: An Introduction", Prentice Hall, p.153 (2000).

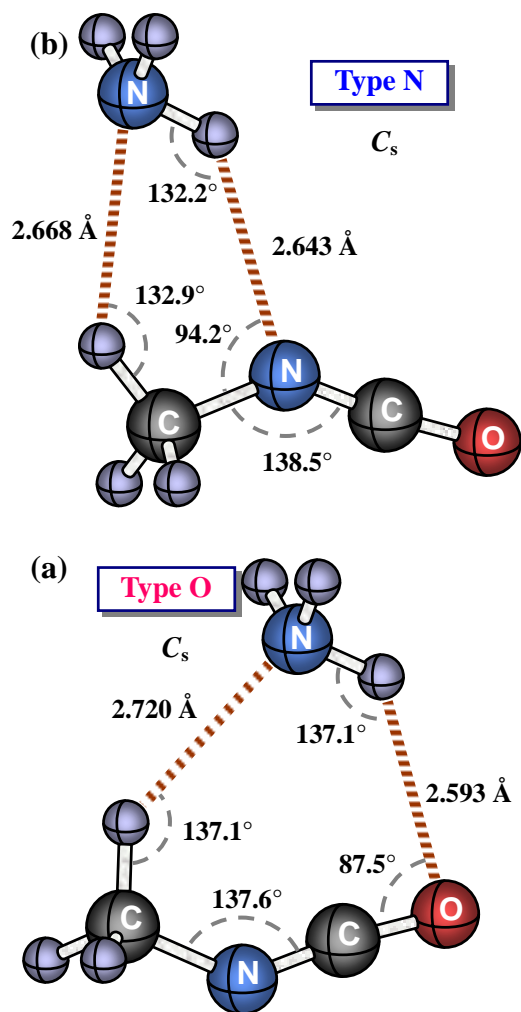


Fig. 2 Optimized geometries of the CH₃NCO-NH₃ complex at B3LYP/6-311++G(2d,2p) level.

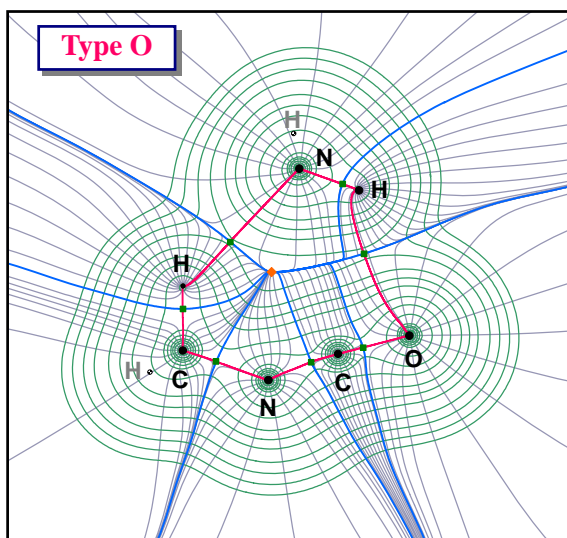


Fig. 3 AIM analysis for B3LYP/6-311++G(2d,2p) electron density of CH₃NCO-NH₃ (**Type O**).