

## 1P056

### CH<sub>3</sub>NCO と H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> との相互作用：低温マトリックス法と量子化学計算による研究

(岩手大・工<sup>1</sup>, 岩手大院・工<sup>2</sup>) ○鈴木 映一<sup>1</sup>・清水 津志<sup>2</sup>・黒澤 世理<sup>2</sup>・八代 仁<sup>1</sup>

【緒言】イソシアナート (RN=C=O) は求核反応性が高くウレタン結合形成など実用的にも重要であり，反応機構についての研究も多く存在する．しかし分子錯体や反応の中間生成物を直接捕捉した例は少ない．我々はメチルイソシアナート (CH<sub>3</sub>NCO) と NH<sub>3</sub> との分子錯体を低温マトリックス法で捕捉して振動スペクトルを測定し，昨年の分子科学討論会で報告したが，得られた錯体の構造は NH<sub>3</sub> の求核攻撃を示唆するものではなかった．今回は CH<sub>3</sub>NCO/H<sub>2</sub>O の系についても実験を行い，CH<sub>3</sub>NCO と H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> との相互作用について，振動スペクトルと量子化学計算により考察した．

【実験および計算】 CH<sub>3</sub>NCO は CH<sub>3</sub>COCl と NaN<sub>3</sub> から合成したものを精製して使用した．CH<sub>3</sub>NCO と H<sub>2</sub>O または NH<sub>3</sub> をそれぞれ Ar で希釈し，流量を調節しながら 20–25 K に冷却した CsI 板上へ同時に吹き付けた．その後 10 K に温度を下げ，Nicolet Magna 750 を用いて FTIR スペクトルを測定した．モノマーおよび錯体の構造最適化と調和振動数計算は Gaussian 03 を用いて行った．また，Atoms in Molecules (AIM) 理論に基づく電子密度解析は AIMPAC を，Natural Bond Orbital (NBO) 解析は GAMESS に組み込んだ NBO 5.G をそれぞれ使用した．全ての計算は岩手大学情報処理センターの Altix 3700 上で行った．

【結果と考察】 CH<sub>3</sub>NCO/Ar と H<sub>2</sub>O/Ar を同時に吹き付け FTIR スペクトルを測定すると，CH<sub>3</sub>NCO/Ar 単独では非常に弱かったいくつかの吸収の強度がはっきりと増大した．吹き付け時の基板温度を高くすると強度増大はより顕著となる．これらの吸収のほとんどは CH<sub>3</sub>NCO モノマーの近傍に現れたが，H<sub>2</sub>O の対称伸縮振動領域ではやや大きく低波数シフトした 3586.7 cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu = -51.6$  cm<sup>-1</sup>) にみられた．条件を変えた実験から，これらの吸収は全て同一の化学種のものであり，成分モノマーと著しく異なる吸収がないことや濃度の点から，CH<sub>3</sub>NCO–H<sub>2</sub>O 1:1 錯体に由来すると考えられる．

生成した錯体の構造について知見を得るため，CH<sub>3</sub>NCO–H<sub>2</sub>O 1:1 錯体の構造最適化を B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルで行ったところ，H<sub>2</sub>O の H が CH<sub>3</sub>NCO の N 原子に向けた **Type N** と O 原子に向けた **Type O** の二種類の局所安定構造が求まった．Fig. 1 にそれらの構造を示す．これらは CH<sub>3</sub>NCO–NH<sub>3</sub> 錯体の構造と類似しているが，H<sub>2</sub>O の H と CH<sub>3</sub>NCO の N または O と

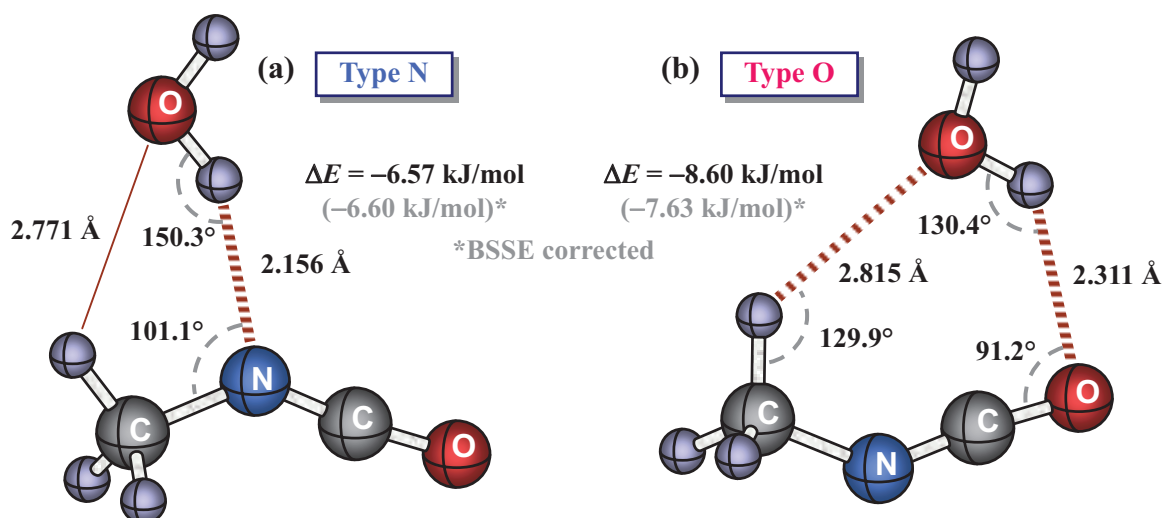


Fig. 1 Optimized geometry of the CH<sub>3</sub>NCO–H<sub>2</sub>O complexes at the B3LYP/6-311++G(2d,2p) level.

の距離は対応する  $\text{NH}_3$  錯体より短く、特に **Type N** でその傾向が著しい。ゼロ点振動エネルギーを補正した錯体形成による安定化エネルギーはそれぞれ  $-6.57$ ,  $-8.60$  kJ/mol で **Type O** の方が安定であるが、 $\text{NH}_3$  錯体の場合よりその差は小さい。両構造で計算した調和振動数の錯体形成によるシフト  $\Delta\nu$  を実測値と比較 (Table) すると、定性的には **Type N** の方がよく対応する。安定化エネルギーの大きさと矛盾するが、マトリックス中では **Type N** 錯体が形成したと考えられる。 $\text{NH}_3$  錯体の場合にはエネルギー、振動数シフトいずれからも **Type O** 錯体の生成が示唆された。

$\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{NH}_3$  錯体における結合の存在を確認するために、B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルの電子密度 ( $\rho$ ) により AIM 解析を行った。Fig. 2 に **Type N** 錯体の  $\nabla^2\rho$  の等高線、bond path (BP, —) および critical point (CP) を示す。 $\text{H}_2\text{O}$  錯体では  $\text{H}_2\text{O}$  の H と  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の N との間しか分子間の BP と bond CP (BCP, ■) が存在しない。一方、 $\text{NH}_3$  錯体では  $\text{NH}_3$  の H, N と  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の N, H との間にそれぞれ BP と BCP が存在しており、中心に ring CP (RCP, ◆) もあって環状構造を示す。赤の等高線で示した  $\nabla^2\rho$  が負の領域は電子密度の局所的集中を表すが、 $\text{NH}_3$  の lone pair に対応して  $\text{CH}_3$  基側へ張り出し、水素結合形成に寄与している。なお、 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  いずれの場合でも **Type O** は環状の水素結合錯体であった。 $\text{H}_2\text{O}$  錯体では **Type O** の方が  $\text{CH}\cdots\text{O}$  距離が長いにもかかわらず BCP が存在した。

錯体における相互作用の性質を理解するため、Natural Energy Decomposition Analysis (NEDA) を行い、相互作用エネルギーを分割した。いずれの錯体でも静電項および分極項による寄与が大きい。  $\text{H}_2\text{O}$  錯体では  $\text{NH}_3$  錯体に比べ電荷移動項が大きく、**Type N** で特に顕著である。これはこの錯体で  $\text{OH}\cdots\text{N}$  距離が短く環構造を形成しないことと関係があると思われる。

以上より、 $\text{CH}_3\text{NCO}$  は N, O 部分で H 受容体として、 $\text{CH}_3$  部分で H 供与体として働くが、相手分子の H 供与性が増すと H 受容型の相互作用が支配的になると考えられる。

Table Frequency shifts of the  $\text{CH}_3\text{NCO}$  complexes.

Experimental		$\Delta\nu$	Calculated <sup>a)</sup>		Assignment
$\nu_{\text{monomer}}$	$\nu_{\text{complex}}$		Type N	Type O	
$\text{CH}_3\text{NCO}-\text{H}_2\text{O}$					
3638.3	3586.7	-51.6	-68.6	-27.2	OH str
2292.7	2283.9	-8.8	-16.7	+0.1	NCO str
1135.2	1136.3	+1.1	+5.4	-1.4	$\text{CH}_3$ rock
856.8	862.9	+6.1	-2.2	-1.3	CN str
577.1	581.9	+4.8	+1.9	-4.9	NCO def
$\text{CH}_3\text{NCO}-\text{NH}_3$					
2292.7	2285.6	-7.1	-7.6	-7.1	NCO str
1449.4	1444.9	-4.5	-2.6	-4.6	$\text{CH}_3$ def
1422.0	1413.6	-8.4	-7.5	-9.0	$\text{CH}_3$ def
1135.2	1124.5	-10.7	+8.4	-7.3	$\text{CH}_3$ rock
974.5	1015.7	+41.2	+23.1	+43.3	$\text{NH}_3$ def
856.8	863.6	+6.8	-7.0	+0.3	CN str
577.1	581.7	+4.6	+0.6	-2.8	NCO def

<sup>a)</sup> B3LYP/6-311++G(2d,2p), scaled.

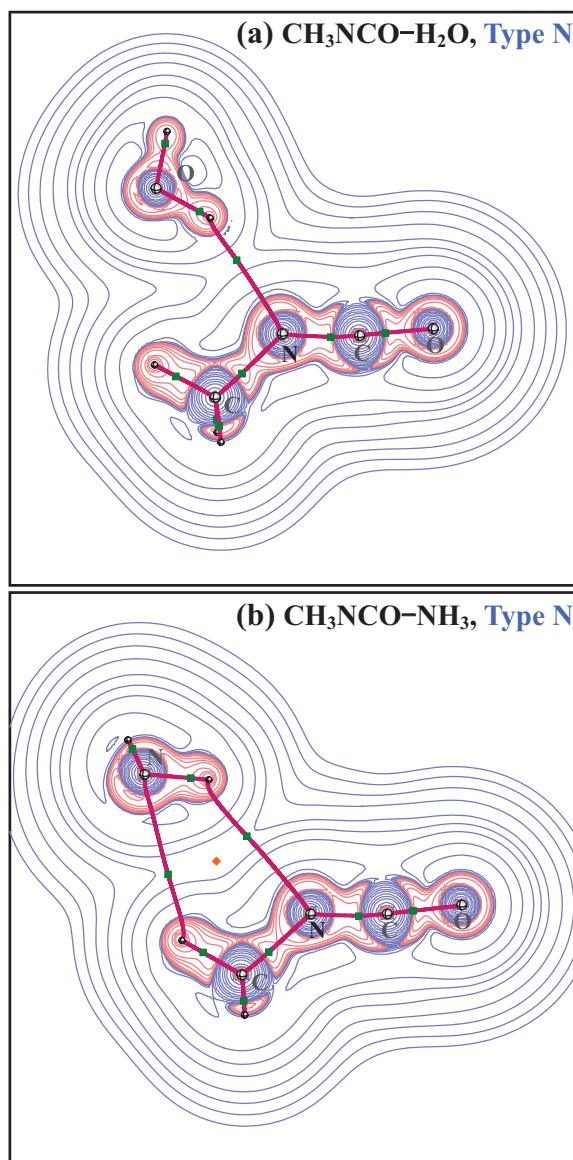


Fig. 2  $\nabla^2\rho$ , CP and BP of the  $\text{CH}_3\text{NCO}$  complexes at the B3LYP/6-311++G(2d,2p) level.