

固体 Ar 中における $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$ 錯体の振動スペクトル
(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) 清水 津志¹, 八代 仁², 鈴木 映一²

【緒言】イソシアナートはウレタン等の工業的に重要な化合物の原料であり、その反応性にも興味を持たれる。イソシアナートは求核攻撃を受けやすいことで知られるが、種々の分子との反応初期の分子錯体及び反応中間体を直接捕捉した例は少ない。これまでに本研究室で低温マトリックス法を用いて固体 Ar 中に $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$ 錯体が捕捉されたが、その構造はイソシアナートへの求核付加につながるものではなく、イソシアナートがプロトン受容体として働くものであった。得られた錯体はイソシアナートのプロトン受容部位が異なり、 $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$ 錯体では CH_3NCO の N 原子、 $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$ 錯体では CH_3NCO の O 原子がプロトン供与体の H 原子と相互作用するものであった。また、酸分子の関与するイソシアナートへの求核付加機構についていくつかの研究があるが、イソシアナートと酸分子の直接の相互作用を考慮したものはほとんどない。 CH_3NCO のプロトン受容性を考えると、酸分子との錯体の存在とその構造に興味を持たれる。そこで、本研究では最も単純なプロトン酸である HCl との錯体の捕捉及び振動スペクトルからの錯体構造の推定を行った。

【実験及び計算】 CH_3NCO は CH_3COCl と NaN_3 から合成し、HCl は PCl_3 と H_2O から合成した。それぞれ使用前に真空ライン中で trap-to-trap 法により精製した。錯体を捕捉するため、 CH_3NCO と HCl を 20 K に冷却した CsI 基板に単独又は同時に吹き付け、その後 10 K に基板温度を下げ、FTIR 測定を行った。また、Gaussian 03 を用いて各モノマー及び 1:1 錯体についての構造最適化と調和振動数計算を行った。得られた最適化構造の波動関数に対し、Atoms in molecules (AIM)解析を用いて結合の有無を確認した。同時に吹き付けた時のみ得られる新たな吸収と計算から得られた錯体の振動数シフトの対応から、生成した錯体の構造を推定した。更に CD_3NCO 及び DCl を用いて同様の実験を行い、帰属の明確化を図った。 CH_3NCO のプロトン親和力を計算し、 CH_3NCO へのプロトン付加について考察した。全ての計算は岩手大学情報処理センターの Altix 3700 上で行い、計算レベルに B3LYP/6-311++G(2d,2p)を用いた。

【結果と考察】 $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$ 錯体の構造最適化の結果、2 種類の局所安定構造が得られた。得られた構造を Fig.1 に示す。AIM 解析の結果、一方は CH_3NCO の N 原子と HCl の H 原子間に結合が見られるもので、これを NH 型とした。もう一方は CH_3NCO の O 原子と HCl の H 原子間に結合が見られるもので、これを OH 型とした。過去に計算から得られた $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$ 及び $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$ 錯体に対しても NH 型、OH 型錯体の 2 種類が求められている。全ての場合で NH 型、OH 型錯体の構造は、プロトン供与体の H 原子が CH_3NCO の N 又は O 原子と結合することから、類似のタイプと考えられた。ゼロ点振動エネルギー(ZPE)を補正した各錯体の安定化エネルギーは NH 型、OH 型それぞれ -7.7 , -9.4 kJ/mol であった。NH 型よりも OH 型の方がわずかに安定で、どちらも $\text{CH}_3\text{NCO-H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{NCO-NH}_3$ 錯体の各型よりもそれぞれ安定であった。

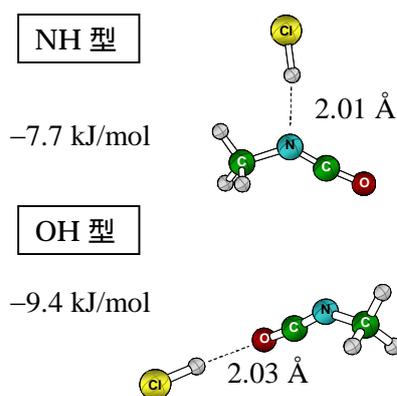


Fig.1 B3LYP/6-311++G(2d,2p)による $\text{CH}_3\text{NCO-HCl}$ 錯体の最適化構造と ZPE 補正した安定化エネルギー

CH₃NCO/Ar と HCl/Ar の同時吹き付け実験の結果、いくつかの領域に単独吹き付けでは得られなかった新たな吸収が得られた。Fig.2 に実験から得られたスペクトルの HCl 伸縮振動領域 (2900–2600 cm⁻¹)を示す。新しく得られた吸収のうち、HCl 伸縮振動領域に見られる吸収は、吹きつく CH₃NCO を多くした場合に明確に吸収が強くなり、CH₃NCO 振動領域に見られる吸収は HCl を多くした場合に強くなった。

また、HCl 伸縮及び NCO 非対称伸縮振動領域では、新たな吸収が2つ見られた。同様の実験を CD₃NCO/HCl 系及び CH₃NCO/DCI 系についても行ったところ、いくつかの領域に新たな吸収が得られた。同時吹き付け時のみに得られた新たな吸収を CH₃NCO–HCl 錯体に由来する吸収と考え、その振動数シフト(Δv_{exp})を計算から求めた NH 型、OH 型錯体生成に伴う振動数シフト(Δv_{cal})と比較した。結果を Table1 に示す。全ての系において、新たに得られた吸収の振動数シフトは NH 型、OH 型どちらかの錯体の振動数シフトと定性的に対応し、両錯体の生成が示唆された。

CH₃NCO のプロトン付加に関する知見を得るため、CH₃NCO のプロトン親和力を計算から求めた。Fig.3 に CH₃NCO の N 及び O 原子へ付加した場合のプロトン親和力を示す。N 原子では 180 kcal/mol、O 原子では 171 kcal/mol であった。過去に Z. Karpas¹⁾等によってイオンサイクロトロン共鳴質量分析から得られた CH₃NCO のプロトン親和力は 184.5 ± 0.5 kcal/mol と計算結果とほぼ対応する。N 原子へのプロトン付加が有利だったが、その差が大きくないことから、NH 型、OH 型の両錯体の生成が示唆される。

一般に CH₃NCO は求核付加反応を受けやすいとされるが、これまでの結果から、固体 Ar 中においてプロトン受容体として働くことが示唆された。また、CH₃NCO へのプロトン付加は N 及び O 原子のどちらに対しても起こりえると考えられた。しかし、CH₃NCO/H₂O、CH₃NCO/NH₃、CH₃NCO/HCl 系で生成する錯体の型が異なる理由については、今後更なる研究が必要である。

1) Z. Karpas *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5274-5278 (1985)

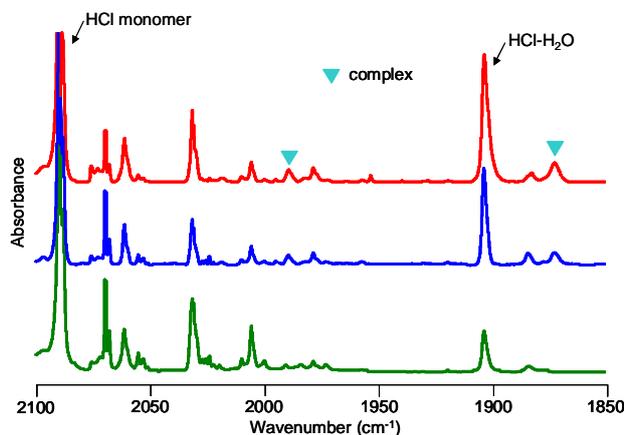


Fig.2 CH₃NCO/Ar と HCl/Ar の吹き付け実験から得られたスペクトル; HCl 伸縮振動領域 (2900-2600 cm⁻¹)
(上) CH₃NCO:HCl:Ar = 3:1:2000 (中) CH₃NCO:HCl:Ar = 2:1:2000 (下) HCl:Ar = 1:500

Table1 CH₃NCO–HCl, CD₃NCO–HCl, CH₃NCO–DCI 錯体の振動数シフト

experimental (cm ⁻¹)		Δv _{exp}	calculated (cm ⁻¹)		Assignment
v _{monomer}	v _{complex}		NH型	OH型	
CH ₃ NCO–HCl					
2887.7	2766.9	-120.8		-114.3	HCl str
	2627.1	-260.7	-250.1		
2292.7	2305.5	12.8		15.3	NCO asym str
	2281.2	-11.5	-28.6		
1422.0	1412.7	-9.3	-15.6	2.0	CH ₃ sym def
1135.2	1136.8	1.5	2.5	0.5	CH ₃ rock
856.7	845.2	-11.5	3.3	-10.7	CN str
577.1	583.0	5.9	4.4	-2.1	NCO bend
CD ₃ NCO–HCl					
2887.7	2766.6	-121.1		-114.9	HCl str
	2625.1	-262.6	-241.3		
2299.0	2312.1	12.6		4.5	NCO asym str
	2278.4	-21.1	-34.5		
806.6	814.4	7.8	6.1		CN str
	797.4	-9.2		-9.8	
577.2	583.3	6.4	4.3	-2.1	NCO bend
CH ₃ NCO–DCI					
2089.2	2001.4	-87.7		-84.6	DCI str
	1904.5	-184.7	-176.2		

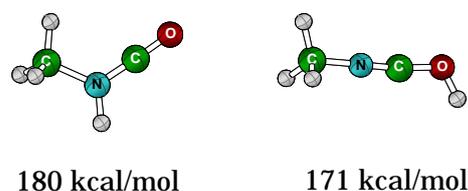


Fig.3 CH₃NCO のプロトン親和力