

低温マトリックス法と量子化学計算による亜硝酸メチル-ハロゲン化水素錯体の構造

(岩手大・工) ○鈴木 映一・杉本 伸平・八代 仁

【緒言】 亜硝酸アルキル (RONO) は大気汚染物質の生成機構においてアルコキシラジカルの発生源として重要であるが、一方で有機合成におけるニトロソ化や生物化学分野では NO の供給源としても注目される。後者では酸分子との相互作用による NO の活性化が重要となるが、RONO は分子内にルイス塩基として働く可能性のある複数の原子を持ち、また *cis*, *trans* 異性体 (図 1) も存在するため、酸分子との間で形成される分子錯体の構造に興味を持たれる。本研究では低温マトリックス法によって CH₃ONO とハロゲン化水素との分子錯体を捕捉し、振動スペクトルと量子化学計算からその構造と相互作用の特徴を明らかにすることを目的とする。

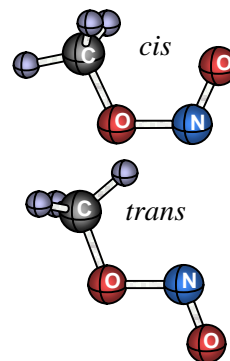


図 1. CH₃ONO の構造

【実験および計算】 CH₃ONO は CH₃OH と NaNO₂ から合成し trap-to-trap 法で精製して使用した。CH₃ONO と HX(X=Cl,Br)をそれぞれ Ar で希釈し、20 K に冷却した CsI 基板に単独または同時に吹き付け、10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。また光分解速度の違いを利用して CH₃ONO の異性体を区別するため、超高圧水銀灯とガラスフィルター (U-36) を用いて紫外光照射を行った。各モノマー及び 1:1 分子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。Atoms In Molecules (AIM) 解析には AIMAll を、Electron Localization Function (ELF) の計算には TopMod09 をそれぞれ使用した。また、Natural Energy Decomposition Analysis (NEDA) は NBO 5.9 を組み込んだ GAMESS を用いて行った。

【結果と考察】 CH₃ONO/Ar と HCl/Ar を同時に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独ではみられない吸収が複数観測された。図 2 に HCl 伸縮振動領域のスペクトルを示す。HCl モノマー及び多量体の吸収より低波数側に 3 つの新たな吸収が観測された (図 2. (b))。これらは CH₃ONO との錯体形成により低波数にシフトした HCl 伸縮振動と考えられる。このうち高波数側の 2 つは紫外光照射 5 分でほとんど消失したが、低波数側の吸収は強度減少はあるもののその速度は遅く残存していた (図 2. (c))。CH₃ONO モノマーでは紫外光照射により *cis*-体の方が *trans*-体より速やかに分解する。従って高波数側の 2 つが *cis*-体、低波数側の吸収が *trans*-体に由来する錯体の吸収と考えられる。その他の波数領域では CH₃ONO モノマーの吸収の近傍に、錯体によると考えられる複数の吸収が観測された。これらはやはり光照射による消失速度の違いにより、いずれの異性体に由来するか区別することができた。振動数を表 1 に示す。また、HBr を用いた場合でも HBr 伸縮振動の低波数領域に新たな吸収がみられたが、強度が著しく弱いため現在実験条件を検討中である。

B3LYP/6-311++G(2d,2p)レベルで 1:1 錯体の最

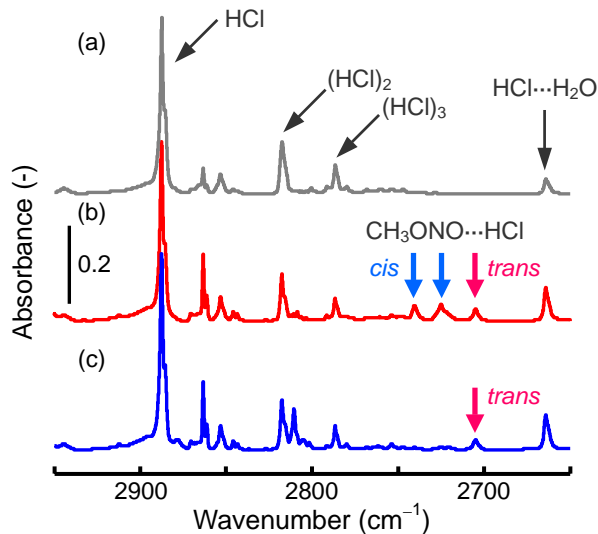


図 2. CH₃ONO/Ar + HCl/Ar の FTIR スペクトル

表 1. Ar マトリックス中における CH₃ONOHCl 錯体の振動数

Observed frequency (cm ⁻¹)		$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)* ¹	Calculated $\Delta\nu$ (cm ⁻¹)* ²		Assignment
Complex	Monomer		<i>cis</i> -O1	<i>trans</i> -O1	
2740.4	2870.5	-130.1	-131.33		H-Cl str (<i>cis</i>)
2725.1	2870.5	-145.4			H-Cl str (<i>cis</i>) ?
2705.1	2870.5	-165.4		-137.17	H-Cl str (<i>trans</i>)
1686.5	1664.6	+21.9		+23.48	N=O str (<i>trans</i>)
1653.5	1613.3	+40.2	+33.94		N=O str (<i>cis</i>)
781.1	807.2	-26.1		-21.08	O-N str (<i>trans</i>)
569.4	624.3	-54.9	-51.15		O-N=O def (<i>cis</i>)

*¹ $\Delta\nu = \nu(\text{Complex}) - \nu(\text{Monomer})$, *² B3LYP/6-311++G(2d,2p)

適化構造を探索すると, *cis*, *trans*-体それぞれについて4種類の局所安定構造が求まった. それらは, HCl が CH₃ONO の中央の O 原子に配位した O1 型, N 原子に配位した N 型, 末端の O 原子に異なる方向から配位した O2a, O2s 型で, 全て水素結合型の錯体である. 各最適化構造で調和振動数を求め錯体形成による波数シフトを比較すると, いずれの異性体でも O1 型が実験結果と最もよく合致した (表 1). しかし HCl 伸縮振動領域には *cis*-体由来の吸収がもう 1 つあり, 計算による安定化エネルギーも *cis*-錯体では O2s 型以外大きな差が無いいため, 別タイプの錯体も生成している可能性がある.

O1 型錯体における相互作用を確認するため, Bader らの AIM 理論及び ELF による解析を行った. 図 3 の(a1)及び(b1)に Bond Critical Point (BCP)と Bond Path (BP)を示す. どちらの異性体でも CH₃ONO の O 原子

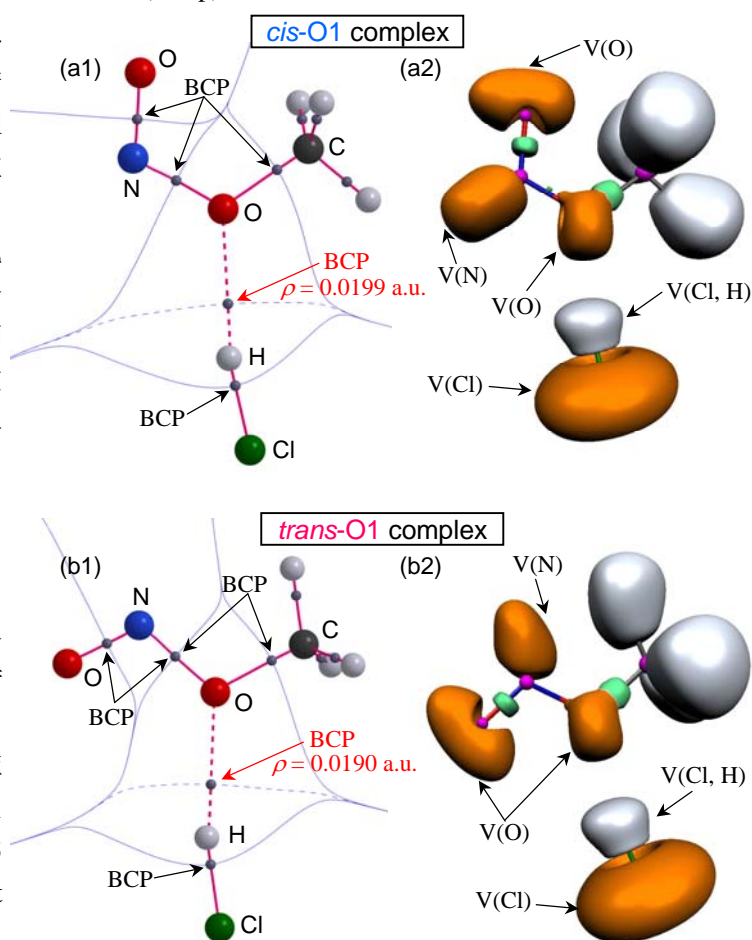


図 3. CH₃ONO...HCl 1:1 錯体の AIM 及び ELF 解析

と HCl の H 原子との間に BCP と BP が存在しており, BCP における電子密度は弱い水素結合における典型的な値である. ELF の分布は電子対の存在する領域の目安となるが, 図 3 の(a2)と(b2)に ELF = 0.78 の等値面を示す. 両異性体とも, 中央の O 原子の孤立電子対 (LP) に対応する原子価 basin V(O)と HCl の V(Cl, H)との間に相互作用のある様子が確認できる.

相互作用の内容を詳しく知る目的で, NBO-NEDA 解析を行った. 錯体形成による分子構造の変化分を除いた安定化エネルギーは *cis*-O1 錯体で-11.8 kJ/mol, *trans*-O1 錯体で-12.2 kJ/mol であり, 静電 (ES) 項と分極 (PL) 項の和と電荷移動 (CT) 項の寄与はいずれの錯体でも同程度であった. CT 項はそれぞれ-28.9, -30.5 kJ/mol であり, 両異性体で大きな差は無かった. 二次の摂動エネルギー解析によると, CH₃ONO と HCl の間でエネルギー低下に最も寄与するのは O 原子の LP NBO から H-Cl の反結合 NBO への CT であった.