

低温マトリックス中におけるイソシアナ酸メチルーヒドロキシルアミン錯体の振動スペクトル

(岩手大・工) ○鈴木 映一, 菊池 真哉, 八代 仁

Vibrational spectra of methyl isocyanate–hydroxylamine complex in a low-temperature matrix

(Iwate Univ.) ○Eiichi Suzuki, Shinnya Kikuchi, Hitoshi Yashiro

【緒言】 イソシアナート（イソシアナ酸エステル）はウレタン結合形成や尿素誘導体合成など工業的にも重要な化合物である。イソシアナート構造（ $-N=C=O$ ）中の C 原子は電子不足のためアルコールやアミンによる求核攻撃を受けやすいとされているが、それらの分子錯体や反応中間体を直接捕捉した例は多くない。我々は CH_3NCO と H_2O や NH_3 との分子錯体を低温マトリックス赤外分光法を用いて調べたが、その構造は C 原子への求核攻撃を示唆するものではなかった。イソシアナートへの求核付加において、アルコールやアミンが 2 分子関与する反応機構が提案されているため、本研究では分子内に NH_2 と OH 基を持つ NH_2OH と CH_3NCO との分子錯体を Ar マトリックス中に捕捉し、赤外スペクトルと量子化学計算を用いてその構造について検討した。

【実験および計算】 CH_3NCO は CH_3COCl と NaN_3 から合成し trap-to-trap 法で精製して使用した。 NH_2OH は、合成した $(NH_3OH)_3PO_4$ を真空ライン中で約 $50^\circ C$ に加熱して発生させ、ニードルバルブで流量を調節した Ar と共に $20\text{--}25\text{ K}$ に冷却した CsI 板上へ吹き付けた。同時吹き付けの場合は $1/200\text{--}1/400$ に希釈した CH_3NCO/Ar ガスを用いて同様に行った。その後 10 K に温度を下げて FTIR スペクトルを測定した。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、岩手大学情報処理センターにおいて Gaussian 09 を用いて行った。Quantum Chemical Atoms In Molecules (QTAIM) 解析には AIMAll プログラムを用いた。

【結果と考察】 CH_3NCO/Ar と NH_2OH を同時に吹き付けたマトリックスの FTIR スペクトルには、それぞれ単独でのマトリックススペクトルではみられない新たな吸収が複数観測された。図 1 に O–H 伸縮振動、 $N=C=O$ 非対称伸縮振動および C–N 伸縮振動領域のスペクトルを示す。 NH_2OH モノマーの O–H 伸縮振動の吸収から大きく低波数にシフトした 3562 cm^{-1} に新たな吸収が明確に観測された。 CH_3NCO の C–N 伸縮振動のやや高波数側 866 cm^{-1} には、弱いながらも新たなピークが確認できる。 $N=C=O$ 非対称伸縮振動領域ではモノマーの非常に強い

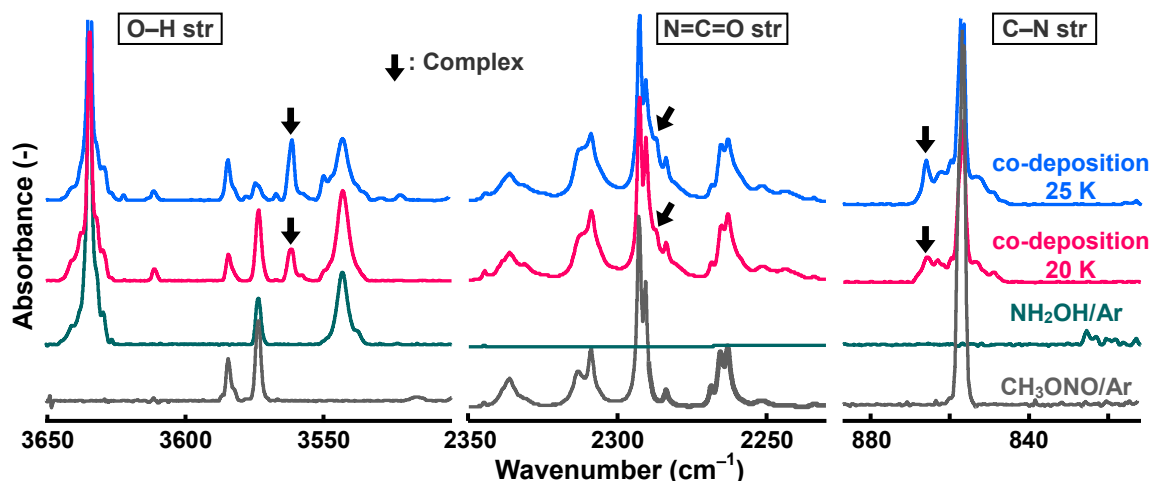


図 1. $CH_3NCO/Ar + NH_2OH$ のマトリックス FTIR スペクトル

吸収のため判別しにくい、同時吹き付け時のスペクトルではやや低波数側の 2287 cm^{-1} に肩として新たな吸収が認められる。これらの吸収は、吹き付け時の基板温度が高い (25 K) とモノマーに対して相対的に強くなり、また、成分の濃度を変えた場合でも同じような強度

表 1. $\text{CH}_3\text{NCO}\cdots\text{NH}_2\text{OH}$ 錯体形成に伴う波数シフト $\Delta\nu$ (cm^{-1})^{*}

Mode	N=C=O asym str	C-N str	OH str	NOH bend	NH ₂ wag	NO str
Exp.	-5.7	+9.1	-73.0	+55.1	+18.7	+4.0
Calcd.**						
OHN-I	-19.1	+2.7	-108.7	+46.7	+7.5	+4.1
OHN-II	-21.4	-2.4	-109.5	+63.6	+18.8	+8.1
OHO-I	-0.8	0.0	-27.1	+8.6	+2.0	+4.2
OHO-II	-2.6	+0.4	-87.8	+58.3	+19.3	+11.6

^{*} $\Delta\nu = \nu(\text{complex}) - \nu(\text{monomer})$

^{**} B3LYP/6-311++G(2d,2p), Scaling factor : 0.9613

比で現れていることから、 CH_3NCO と NH_2OH の 1:1 錯体のものと帰属した。その他の振動領域でも NH_2OH モノマーの吸収の近傍にいくつかの新たな吸収が観測された。O-H 伸縮振動が大きく低波数へシフトしていることから、 NH_2OH の OH 基がプロトン供与体となる水素結合錯体の生成が示唆される。

NH_2OH には NH_2 基と OH 基の向きによって *syn* と *anti* の配座異性体が考えられるが、量子化学計算による両異性体間のエネルギー差はかなり大きく、Ar マトリックス中でのスペクトルには *anti* 体の吸収しかみられない。従って錯体の構造最適化にあたり、 NH_2OH は *anti* 体のみを考慮した。B3LYP/ 6-311++G(2d,2p) レベルで 1:1 錯体の最適化構造を探索すると、8 種類の局所安定構造が求まった。その中の 4 種類は NH_2OH の NH_2 基がプロトン供与体として CH_3NCO と水素結合するタイプである。調和振動数計算の結果でも錯体形成による OH 伸縮振動のシフトは小さく、Ar マトリックス中での結果とは合致しない。残りの 4 種類は OH 基が CH_3NCO の N または O 原子と水素結合するタイプであり、 NH_2OH の向きによりそれぞれ 2 種類が得られた。それらを OHN-I, OHN-II, OHO-I および OHO-II 型とする。各構造で調和振動数を計算し、モノマーからの波数シフトを観測された振動モードについて比較した結果を表 1 に示す。実測値と比較して、OHN-I, OHN-II 型では N=C=O 非対称伸縮振動および O-H 伸縮振動の低波数シフトがやや大きすぎる。また、OHO-I 型では、O-H 伸縮振動のシフトがかなり小さく、NOH 変角振動や NH_2 縦揺れ振動の波数シフトも実測値との対応が悪い。従って、Ar マトリックス中で生成した $\text{CH}_3\text{NCO}\cdots\text{NH}_2\text{OH}$ 錯体は OHO-II 型であると推定される。その最適化構造を図 2 に示す。

OHO-II 型錯体は C_s 対称の構造であり、エネルギー的にも全ての構造中で最も安定であった。OH \cdots O 間には水素結合相互作用があると考えられるが、QTAIM 解析によると、 NH_2OH の N とメチル基の H との間にも Bond Path (BP) および Bond Critical Point (BCP) が存在する。NH₂ 基の N と N=C=O の C との間の求核的相互作用の有無については、B3LYP/6-311++G(2d,2p) 計算では BCP は存在しなかった。しかし同じ基底系での MP2 や他の DFT 計算では BP と BCP が求まる場合があり、他の手法による解析も含めて、現在詳しく検討している。

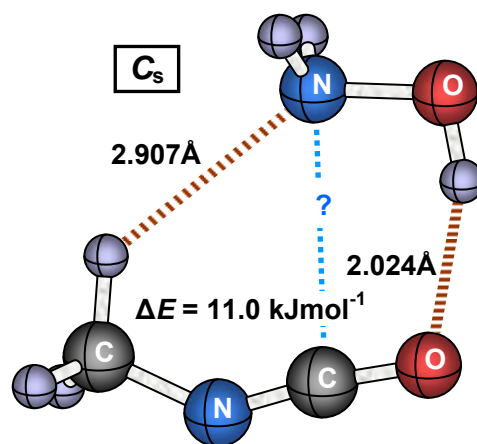


図 2. OHO-II 型錯体の最適化構造 [B3LYP/6-311++G(2d,2p)]