

低温マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算による
CH₃SNO—酸分子錯体の研究

(岩手大院・工¹, 岩手大・工²) ○原 将之¹, 八代 仁², 鈴木 映一²

Low-temperature matrix isolation IR and quantum chemical studies of CH₃SNO—acid
molecular complexes

(Iwate Univ.) ○Masayuki Hara, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【序】チオ亜硝酸アルキル RSNO は、有機合成におけるニトロソ化や生命科学分野での NO の発生源として重要とされている。ルイス塩基として働く複数の原子を有しているのでプロトン酸やルイス酸と相互作用し、錯体を形成すると考えられるが、相互作用部位による結合の選択的伸長、NO の活性化の違いに興味を持たれている。そこで本研究では、低温マトリックス単離赤外分光法を用いて、CH₃SNO と酸分子との分子錯体を捕捉し、相互作用による構造変化を検討することを目的とした。

【実験および計算】CH₃I と(NH₂)₂CS から CH₃SH を合成し、CH₃SH と NaNO₂ から CH₃SNO を得た。合成した CH₃SNO は真空ライン中で trap-to-trap 法によって精製し、液体窒素温度で真空アンプル中に保存した。CH₃SNO と HCl を Ar でそれぞれ希釈し、閉サイクル He 冷凍機で 20 K に冷却した CsI 基板上に co-deposition した。その後、約 15 K 以下に冷却して FTIR スペクトルを測定した。また、超高圧水銀灯を光源とし、干渉フィルターを通して $\lambda = 510 \text{ nm}$ と $\lambda = 570 \text{ nm}$ の光照射を行い、FTIR スペクトルを測定した。量子化学計算では Gaussian 09 を用いてモノマー及び錯体の構造最適化と調和振動数計算を B3LYP/6-311++G(2d,2p) レベルで行った。さらに、QTAIM、ELF による電子密度解析を行い、S—N 結合の変化などについて調査した。また、CH₃SNO と HBr について同様の実験と計算を行った。

【結果と考察】CH₃SNO/HCl/Ar のスペクトルでは、各成分単独では見られない新たな吸収が複数観測された。吹き付け直後の CH₃SNO は大部分が *cis* 体であり、強度の大

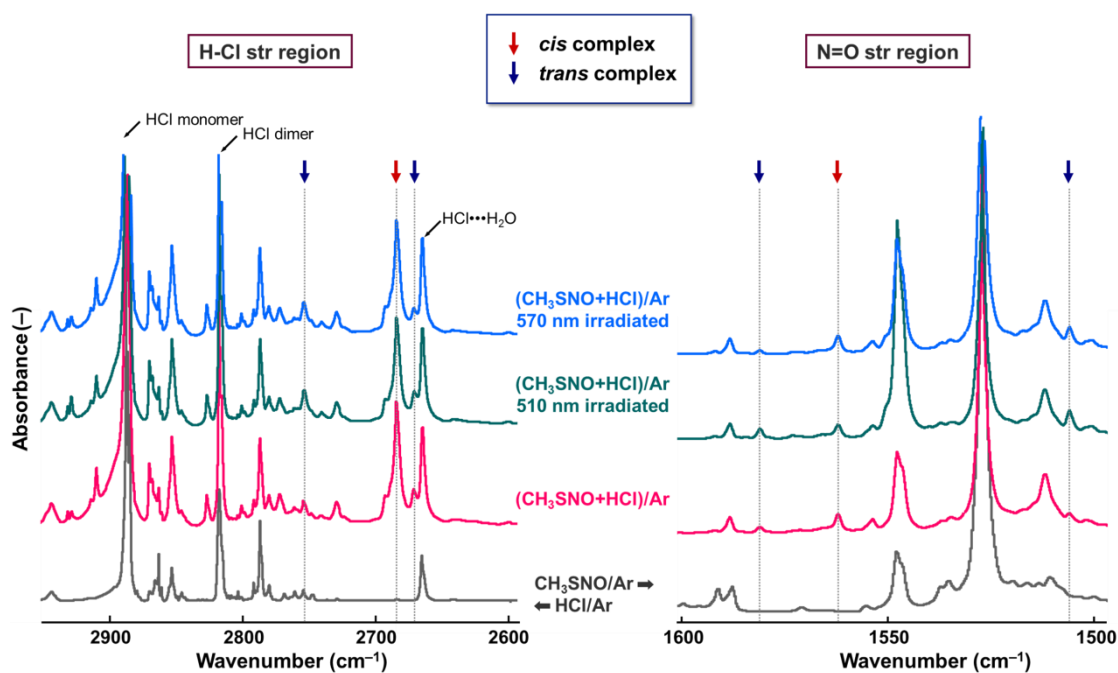


図 1. CH₃SNO/HCl の Ar マトリックス単離 FTIR スペクトル

きい新たな吸収は *cis*-CH₃SNO-HCl 錯体に由来すると考えられる。CH₃SNO モノマーでは $\lambda = 500 \text{ nm}$ の光照射で *cis*→*trans*、 $\lambda = 575 \text{ nm}$ の光照射で *trans*→*cis* の異性化が起きることが知られているが、今回の実験では光照射により CH₃SNO-HCl 錯体由来の

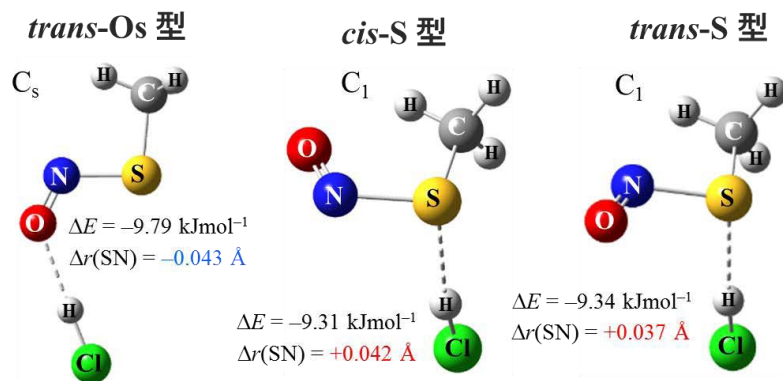


図 2. CH₃SNO-HCl 錯体の最適化構造 [B3LYP/6-311++G(2d,2p)]

吸収にも変化が見られた。1563, 2683 cm⁻¹ の吸収は $\lambda = 510 \text{ nm}$ の光照射で減少し、引き続き $\lambda = 570 \text{ nm}$ の光照射で増加したので *cis*-CH₃SNO-HCl 錯体由来の吸収と帰属した。一方、1505, 1582, 2670, 2753 cm⁻¹ に弱く観測されていた吸収は逆の挙動を示したので *trans*-CH₃SNO-HCl 錯体由来であると帰属した。1:1 錯体に対する量子化学計算では、HCl の H が CH₃SNO の N, O, S 原子に水素結合した最適化構造が *cis*, *trans* それぞれについて 4 種類 (N 型、Oa 型、Os 型、S 型) 求まった。実験で観測された吸収のモノマーからの波数シフトと計算値との比較から、Ar マトリックス中では少なくとも *trans*-Os 型、*cis*-S 型および *trans*-S 型錯体が生成したと推定される。S 原子に水素結合した S 型錯体では、最適化構造における S-N 結合の伸長が顕著で、N=O 伸縮振動が高波数シフトを示す点が特徴的である。

CH₃SNO/HBr/Ar のスペクトルでは、2400 cm⁻¹ 付近に各成分単独では見られない新たな吸収が観測された。光照射による強度変化から *cis*-CH₃SNO-HBr 錯体由来の吸収であると考えられる。量子化学計算から CH₃SNO-HBr 錯体も CH₃SNO-HCl 錯体と同様に *cis*, *trans* それぞれについて 4 種類の最適化構造が求まった。実験値と計算値の波数シフトを比較した結果、2400 cm⁻¹ 付近の吸収は *cis*-N 型または *cis*-S 型であると推測される。電子密度解析については当日報告する。

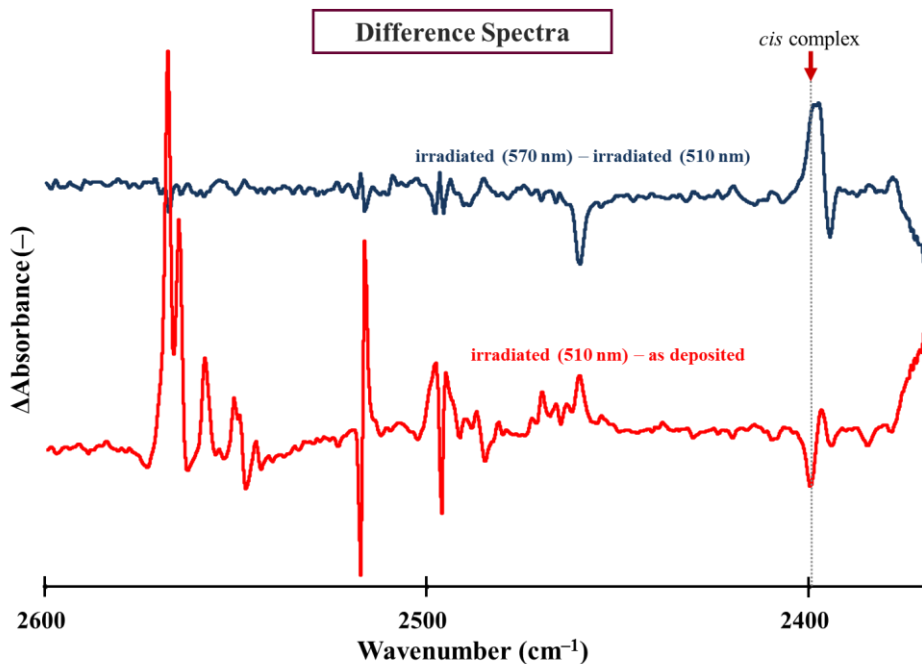


図 3. CH₃SNO/HBr の Ar マトリックス単離 FTIR 差スペクトル