

量子化学計算と低温マトリックス赤外分光法による  
イソシアナ酸メチル-ギ酸錯体の研究

(岩手大・工) ○鈴木 映一, 清水 津志, 八代 仁

A quantum chemical and matrix isolation infrared study of the  
methyl isocyanate-formic acid complexes

(Iwate Univ.) ○Eiichi Suzuki, Tsuyuki Shimizu, Hitoshi Yashiro

【序】 イソシアナート ( $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ ) に対する求核付加反応はウレタン結合形成など実用的にも重要な反応であり,  $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$  中の C 原子は電子不足で求核試薬の攻撃を受けやすいとされている. しかし以前我々が報告した Ar マトリックス中でのイソシアナ酸メチル ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) と  $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  との分子錯体は水素結合型であり,  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  基の N または O 原子が H 受容体として働くと考えられた. カルボン酸はイソシアナートの反応触媒として用いられることもあり, 相互作用を通して  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  基の C 原子の求電子性を高める可能性もあるので, 両者の錯体形成, ならびにそれに伴う構造および電子状態の変化は興味深い. 本研究では  $\text{CH}_3\text{NCO}$  とギ酸 ( $\text{HCOOH}$ ) が形成する分子錯体を低温 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の結果から錯体の構造と相互作用の特徴について検討した.

【実験】  $\text{CH}_3\text{NCO}$  は  $\text{CH}_3\text{COCl}$  と  $\text{NaN}_3$  から合成したものを,  $\text{HCOOH}$  は市販の特級試薬をそれぞれ用い, 真空ライン中で trap-to-trap 蒸留により精製して使用した. 各試料蒸気を Ar で希釈し 20-25 K に冷却した CsI 基板上へ同時に吹き付けた. その後温度を下げ Nicolet Magna 750 を用いて FTIR スペクトルを測定した. 各モノマーおよび錯体の構造最適化と調和振動数計算は岩手大学情報基盤センターの計算サーバー Viola (SGI UV 100) 上の Gaussian 09 を利用して行った. 得られた結果に対し AIMAll および NBO 6 プログラムを用いて電子密度, 分子軌道解析を行った. また, 錯体中における相互作用のエネルギー分割解析 (EDA) は, GAMESS, Q-Chem および NWChem を用いていくつかのスキームで行った.

【結果と考察】  $\text{CH}_3\text{NCO}/\text{Ar}$  と  $\text{HCOOH}/\text{Ar}$  を基板温度 20 K で同時に吹き付け FTIR スペクトルを測定すると,  $\text{HCOOH}$  モノマーの OH 伸縮振動のかなり低波数側に非常に弱い 2 つの新たな吸収が観測された. 吹き付け後に基板温度を 33 K まで上げてアニールしてもこれらの吸収の強度はほとんど変化しなかったが, 同時吹き付け時の基板温度を 25 K にすると, 3355/3353 (doublet) と  $3285\text{ cm}^{-1}$  の吸収のモノマー吸収に対する相対強度は著しく増大した (Fig. 1). これらは  $\text{CH}_3\text{NCO}$  との錯体形成により大きく低波数にシフトした  $\text{HCOOH}$  の OH 伸縮振動と考えられる ( $\Delta\nu = -195/-197, -265\text{ cm}^{-1}$ ). その他にも,  $\text{CH}_3\text{NCO}$  の NCO 非対称伸縮振動の近傍,  $\text{HCOOH}$  の C-O 伸縮振動および COH ねじれ振動の高波数側に, 強度は小さいものの錯体に由来するとみられる吸収がそれぞれ 2 種類ずつ観測された. 以上の結果と各試料の濃度から考えて, Ar マトリックス中では 2 種類の  $\text{CH}_3\text{NCO}\cdots\text{HCOOH}$  1:1 水素結合型錯体が生成したと推測される. なお, 本研究の実験条件では Ar マトリックス

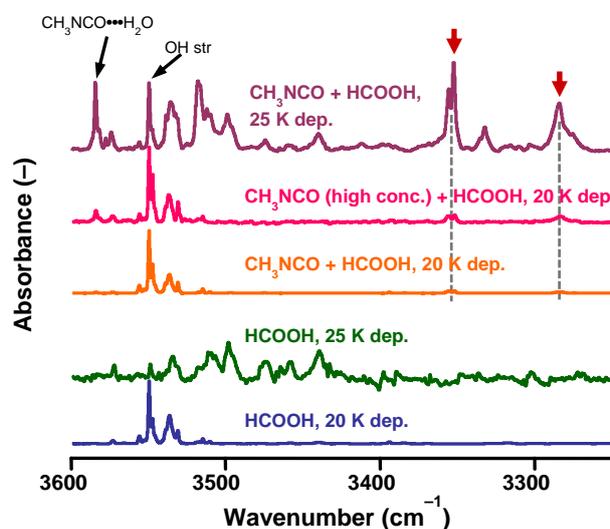


Fig. 1  $\text{CH}_3\text{NCO}/\text{HCOOH}/\text{Ar}$  の FTIR スペクトル

中の HCOOH は大部分 *trans* 異性体として存在しており、観測された錯体も *trans*-HCOOH から生成したものと考えられる。

CH<sub>3</sub>NCO...*trans*-HCOOH 1:1 錯体に対し、B3LYP/6-311++G(2d,2p)レベルで様々な初期構造から出発して最適化構造を探索したところ 7 種の局所安定構造が求まった。このうち、HCOOH の OH 基が H 供与体となる水素結合型は 3 種類であり、安定化エネルギーの大きな 2 種類の構造を

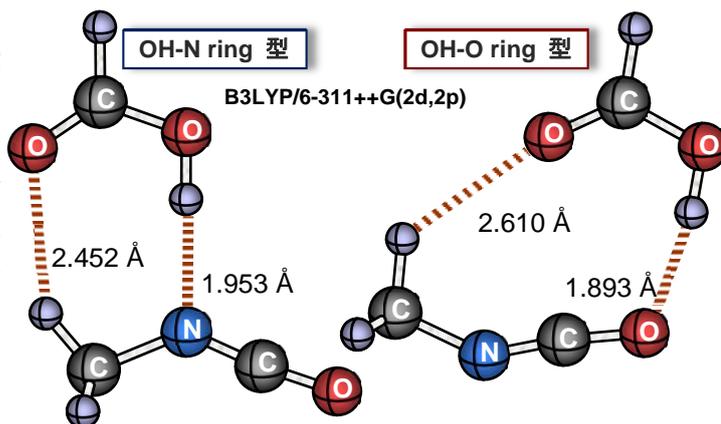


Fig. 2 CH<sub>3</sub>NCO...HCOOH 1:1 錯体の最適化構造

Fig. 2 に示す。これらは N=C=O の N または O 原子が H 受容体となるのに加え、HCOOH の C=O と CH<sub>3</sub>NCO の CH との間にも弱い相互作用がある可能性がある。錯体形成に伴う安定化エネルギーは、それぞれ -15.83, -21.17 kJ/mol であった。

Fig. 3 に CH<sub>3</sub>NCO の O 原子が H 受容体となる錯体の QTAIM 解析による分子グラフと電子密度のラプラシアン ( $\nabla^2\rho$ ) の等高線を示す。OH...O 間の bond path (BP) 上の bond critical point (BCP) での電子密度  $\rho$  は水素結合の中でもやや高い部類に入る。CH...O=C 間でも  $\rho$  の値低いものの BP と BCP が存在し、環状錯体という描像を支持する結果であった (OH-O ring 型)。また、N=C=O の炭素原子の周囲には  $\nabla^2\rho$  が正で局所的に電子不足の領域が存在するが、そこを通過して C=O...C 間にも BP, BCP が認められた。また、CH<sub>3</sub>NCO の N 原子が H 受容体となる錯体でも OH...N 間、CH...O=C 間の両方に BP と BCP が存在した (OH-N ring 型)。これら 2 種類の錯体の調和振動数計算から

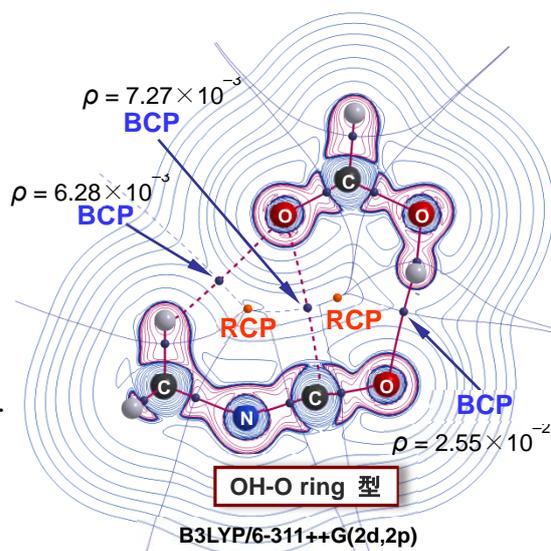


Fig. 3 CH<sub>3</sub>NCO...HCOOH 錯体の QTAIM 解析

得られたモノマーからの波数シフトは、Ar マトリックス中で観測された錯体由来の吸収の波数シフトと定性的には対応したが、シフトの絶対値は一致の悪いものもあった。

NBO 解析では軌道間の電荷移動 (CT) による  $\Delta E(2)$  への寄与を検討した。OH-O ring 型錯体では、CH<sub>3</sub>NCO から HCOOH への CT の中で O 原子上の孤立電子対軌道 LP(O) から O-H 反結合性軌道 BD\*(O-H) への CT による寄与が最も大きかった。一方 HCOOH から CH<sub>3</sub>NCO では、カルボニル基の LP(O) から BD\*(N=C) への CT の寄与が大きかった。BD\*(N=C) 軌道は C 原子上で大きな広がりを持っており、C=O...C 間の相互作用に対応すると考えられる。OH-N ring 型錯体では LP(N) から BD\*(O-H) へ CT による  $\Delta E(2)$  への寄与が圧倒的であるが、HCOOH の LP(O) から BD\*(C-H) への CT もわずかに認められた。

LMOEDA スキームによる相互作用エネルギーの EDA では、OH-O ring 型、OH-N ring 型ともに静電項が最も大きかった。分散項は OH-O ring 型の方がやや大きく、交換項、分極項では逆の傾向がみられた。また、ALMO-EDA スキームで両錯体の CT 項を比較すると OH-N ring 型錯体の方が大きく、差は小さいものの NEDA スキームでも同様であった。