

## 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, チオ亜硝酸メチル—三フッ化ホウ素錯体の構造と性質

(岩手大院・工<sup>1</sup>, 岩手大・工<sup>2</sup>) ○平 丁徳<sup>1</sup>、八代 仁<sup>2</sup>、鈴木 映一<sup>2</sup>Matrix isolation and computational studies of the methyl nitrite,  
methylthionitrite–boron trifluoride complexes

(Iwate Univ.) ○Atsunori Taira, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

**【序】** 亜硝酸アルキルやチオ亜硝酸アルキルはルイス酸との反応による NO の発生や有機合成におけるニトロソ化といった反応を示すことが知られている。これらの分子はルイス塩基として機能する原子を複数有しておりルイス酸と錯形成することが考えられるが、相互作用の性質と分子錯体形成による構造変化に興味を持たれる。そこで本研究では低温マトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて  $\text{CH}_3\text{ONO}-\text{BF}_3$  錯体及び  $\text{CH}_3\text{SNO}-\text{BF}_3$  錯体の振動スペクトルや分子間相互作用と構造への影響について検討することを目的とした。

**【実験及び計算方法】** 文献を参考にして合成した  $\text{CH}_3\text{ONO}$  または  $\text{CH}_3\text{SNO}$  と市販の  $\text{BF}_3$  を trap-to-trap 法で精製し、それぞれ Ar で所定の濃度で希釈した。20 K に冷却した CsI 基板上に同時に吹付けた後、それを 12 K に冷却し FT-IR スペクトルを測定した。特定の波長の光を照射すると  $\text{CH}_3\text{ONO}$  と  $\text{CH}_3\text{SNO}$  は独自の光反応を示し、スペクトルが異性体ごとに変化することが知られている。これをスペクトルの帰属に利用するために、超高压水銀灯とフィルターを用いて光照射を行い、FT-IR スペクトルを測定した。量子化学計算では計算ソフトに Gaussian 09、計算方法に 3 種類の DFT 法と MP2、基底関数に 6-311++(2d,2p)を用いてモノマーと錯体の構造最適化及び調和振動数計算を行った。また、得られた波動関数を用いて AIMAll と NBO 6 により錯形成に伴う電子密度変化や分子間で働く電荷移動相互作用を解析した。

**【結果と考察】**  $\text{CH}_3\text{ONO}-\text{BF}_3$  のスペクトル(Fig. 1-(i))では  $1856.6\text{ cm}^{-1}$  と  $1908.9\text{ cm}^{-1}$  に錯体由来と思われるバンドが出現している。 $\text{CH}_3\text{ONO}$  モノマーの FT-IR スペクトルでは  $1613.3\text{ cm}^{-1}$  と

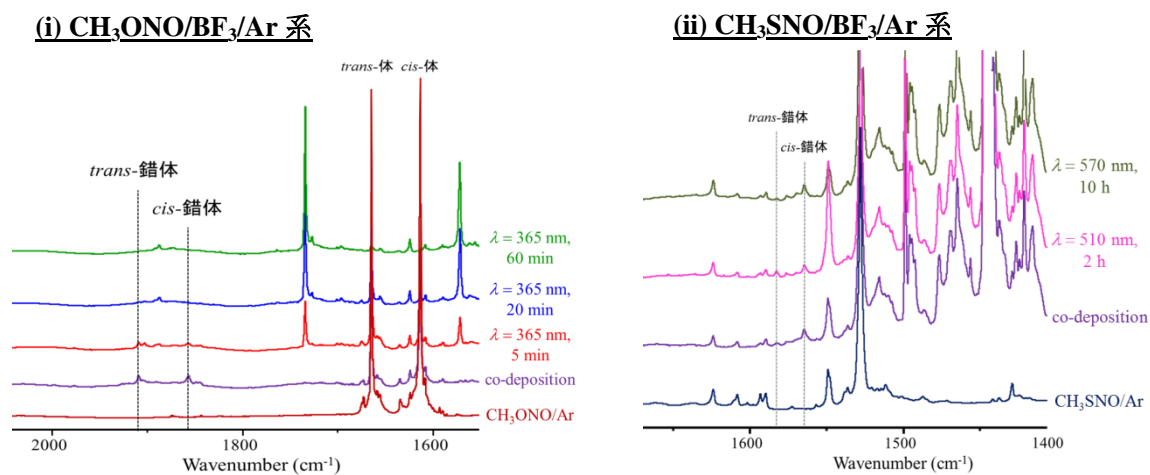


Fig. 1 各錯体の Ar マトリックス単離 FT-IR スペクトル(NO 伸縮振動領域)

1664.8  $\text{cm}^{-1}$  に各異性体の NO 伸縮振動のバンドが観測されており、錯体の波数はモノマーから大きく高波数シフトしていることが特徴である。CH<sub>3</sub>ONO は  $\lambda = 365 \text{ nm}$  の光照射により分解し、異性体によりその速度に違いがあることが知られている。錯体の系でも同様の現象が生じると考え光照射を行ったところ、1908.9  $\text{cm}^{-1}$  と比較し 1856.6  $\text{cm}^{-1}$  の消失速度が大きいため 1856.6  $\text{cm}^{-1}$  が *cis*-錯体、1908.9  $\text{cm}^{-1}$  が *trans*-錯体由来と帰属した。CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> のスペクトル(Fig. 1-(ii))では 1564.5  $\text{cm}^{-1}$  と 1582.5  $\text{cm}^{-1}$  に錯体由来と考えられるバンドが出現している。CH<sub>3</sub>SNO モノマーのスペクトルでは 1527.8  $\text{cm}^{-1}$  と 1549.7  $\text{cm}^{-1}$  に NO 伸縮振動のバンドが観測されており、錯体のバンドは高波数シフトしているが、その大きさは CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の場合よりも小さい。また、CH<sub>3</sub>SNO は光照射により  $\lambda = 510 \text{ nm}$  で *cis*→*trans*、 $\lambda = 570 \text{ nm}$  で *trans*→*cis* の異性化を起こすことが知られている。錯体由来のバンドにも光照射で変化が見られ、これに基づき、1564.5  $\text{cm}^{-1}$  を *cis*-錯体、1582.5  $\text{cm}^{-1}$  を *trans*-錯体と帰属した。

量子化学計算により構造最適化を行ったところ、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の系では CH<sub>3</sub>ONO の中心酸素、窒素、末端酸素原子に BF<sub>3</sub> が配位した構造が *cis*-体、*trans* 体毎に 4 種類得られた。MP2 と M06-2X では中心酸素に配位した O1 型錯体に対し、より相互作用の強い構造が求められた(Fig.2)。CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の系では CH<sub>3</sub>SNO の硫黄、窒素、酸素原子に BF<sub>3</sub> が配位した構造が得られた。この系では CH<sub>3</sub>ONO の系とは異なり、計算方法により構造が大きく変化した錯体は得られなかった。各錯体の調和振動数と実測値を比較すると、NO 伸縮振動の振動数シフトから CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> の系では MP2 と M06-2X で得られた O1 型錯体が、CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の系では CH<sub>3</sub>SNO の硫黄原子に BF<sub>3</sub> が配位した S 型錯体(Fig.2)が生成したと推測した。

構造最適化で得られた波動関数を用いて AIM 解析と NBO 解析を行い、錯体内に働く相互作用を検討した。AIM 解析では各錯体内の BCP における電子密度( $\rho$ )とそのラプラシアン( $\nabla^2\rho$ )、AIM 電荷( $q$ )を比較した。CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体では O1 型錯体に他の構造の錯体に比べ特徴的な変化が見られた(Fig.3)。モノマー時と比べ O-N 部分の BCP の $\rho$ が大きく減少し、 $\nabla^2\rho$ は正の値へと変化したことから錯体形成により閉殻的な相互作用に変化したと考えられる。さらに N=O 部分の BCP の $\rho$ は増加し、窒素と末端酸素の  $q$  の合計値が錯体形成前に比べ正に増加していることから、錯体形成により末端の NO ユニットの結合性が強まると共にカチオン性を帯びると考えられる。CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> の S 型錯体でも同様の傾向が見られたが、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体程大きな変化ではなかった。NBO 解析では軌道間で働く電荷移動相互作用(CT)を解析し、特に分子間での二次摂動エネルギー( $\Delta E_2$ )を比較した。CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 錯体では CH<sub>3</sub>ONO の中心酸素孤立電子対 LP(O1)から BF<sub>3</sub> のホウ素空軌道 LV(B)への CT が最も大きい $\Delta E_2$ を示した。一方、CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体では CH<sub>3</sub>SNO の LP(S)から BF<sub>3</sub> の LV(B)への CT が大きい $\Delta E_2$ であるが、CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 程大きな相互作用ではなかった。

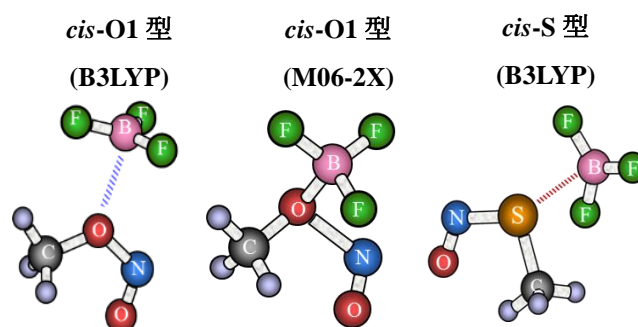


Fig. 2 CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 及び CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体の最適化構造

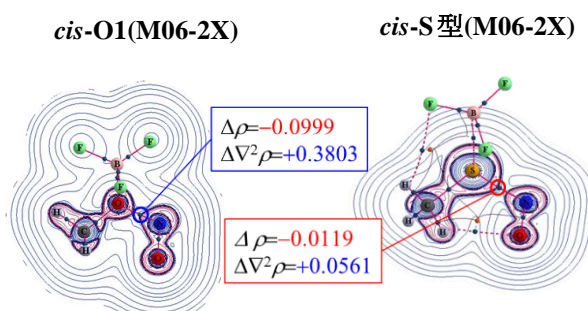


Fig. 3 CH<sub>3</sub>ONO-BF<sub>3</sub> 及び CH<sub>3</sub>SNO-BF<sub>3</sub> 錯体の QTAIM 解析