

1P048 マトリックス単離法による $\text{BX}_3(\text{X}=\text{F},\text{Cl})$ -アセトニトリル分子錯体の研究：マトリックス効果及びルイス酸の影響

(岩手大工) ○服部竜一, 鈴木映一, 清水健司

Introduction

BF_3 は代表的なルイス酸であり、これまでに様々な分子との錯体が報告されている。また、マトリックス単離法を用いた研究も多く成されており、Nxumalo らはマトリックス中における BF_3 と NH_3 、 N_2O 、 CO_2 、 CO 、 $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ の EDA 錯体について報告している[1]。

また、アセトニトリルとの錯体についても報告されており、その構造について議論されている。Swanson らは固相中で X 線解析により $\text{CH}_3\text{CN}-\text{BF}_3$ 錯体の NB 結合距離が 1.630 \AA であり、FBN 結合角が 105.6° であることを報告している[2]。Dvorak らは気相中でマイクロ波スペクトルにより $\text{CH}_3\text{CN}-\text{BF}_3$ 錯体の構造について報告しており、NB 結合距離が 2.011 \AA であり、FBN 結合角が 95.6° であった[3]。この様に、 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{BF}_3$ 錯体のような分子性結晶物質でありながら気相と固相で NB 間の結合の強さが大きく異なる点に興味を持たれる。最近では、Wells らによって Ar マトリックス中に $\text{CH}_3\text{CN}-\text{BF}_3$ 錯体を単離した報告例もある[4]。マトリックス中では錯体構造が周囲の媒体の影響により変化する可能性があり興味を持たれる。

本研究では $\text{BX}_3(\text{X}=\text{F},\text{Cl})$ とアセトニトリルが形成する錯体に着目し、マトリックス媒体として Ar、 N_2 、Xe を使い、振動スペクトルへの影響を検討することを目的とする。また、ルイス酸の強さによる錯体への影響についても検討する。

Experimental and theoretical method

スペクトルは Nicolet Magna750 フーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定した。スペクトル測定は $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ の領域を分解能 1 cm^{-1} で行った。冷凍機は CTI Cryogenics LT-21 を使い、Tristan Technologies, Inc. LTC-20 で温度をコントロールした。Deposition 時の基板の温度は Ar 及び N_2 では 12 K 或いは 20 K 、Xe の場合は 30 K で行った。ガス混合物はガラス製の真空ライン中で reagent/matrix が $1/200-1/400$ になるように調製した。

分子軌道計算は計算プログラム GAUSSIAN98 を使い、B3LYP/6-311++G**レベルで実行した。

Results and discussion

Figure 1 に各種マトリックスガスで希釈した CH_3CN と BF_3 を co-deposition したときの FTIR スペクトルを示す。Ar、 N_2 及び Xe マトリックス中、ともに、錯体形成による新たな吸収が観測された。また、 N_2 マトリックス中では、錯体の BF_3 部分に関する振動強度が弱く、吸収がスプリットしていた。また、 CH_3CN と BCl_3 の co-deposition においても

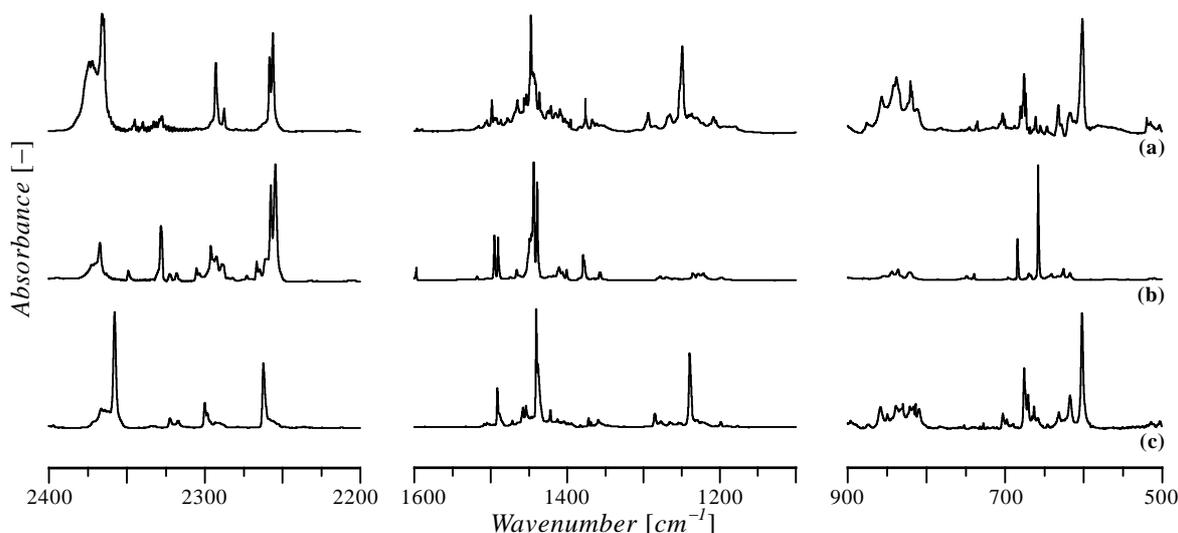


Figure 1 Comparison of FTIR spectra of boron trifluoride and acetonitrile in Ar, N_2 , Xe matrix: (a)D/Ar+ A/Ar=1/200+1/200,(b)D/ N_2 +A/ N_2 =1/200+1/200,(c)D/Xe+A/Xe=1/200+1/200, D: CH_3CN , A: BF_3

Table 1 Comparison of frequencies of 1:1 CH₃CN-¹¹BF₃ complex in solid Ar, N₂, Xe [cm⁻¹]

Mode	Calc.		in Ar		in N ₂		in Xe		Assignment
	<i>v</i> _{comp.}	Δv							
<i>v</i> ₂	2435.3	73.0	2365.6	102.9	2367.0	100.6	2357.6	106.8	CN str
				107.5				95.5	
<i>v</i> ₆	578.3	-103.5	601.2	-74.7	617.0	-40.6	617.0	-58.3	¹¹ BF ₃ sym def
<i>v</i> ₁₁	1242.1	-175.3	1248.7	-198.4	1235.1	-206.2	1238.9	-201.1	¹¹ BF ₃ deg str
					1227.5	-213.8			
					1220.8	-220.5			

Calculated at the B3LYP/6-311++G** level, $\Delta v = v_{\text{complex}} - v_{\text{monomer}}$. str:stretch, sym:symmetric, def:deformation, deg:degenerate

Table 2 Comparison of frequencies of 1:1 CH₃CN-¹¹BCl₃ complex in solid Ar, N₂, Xe [cm⁻¹]

Mode	Calc.		in Ar		in N ₂		in Xe		Assignment
	<i>v</i> _{comp.}	Δv							
<i>v</i> ₂	2444.4	82.1	2372.5	109.8	2385.4	119.0	2378.6	122.1	CN str
				114.4		128.0	2373.0	116.5	
<i>v</i> ₁₂	761.6	-174.9	781.6	-163.5	774.1	-172.8	776.0	-164.3	¹¹ BCl ₃ deg str
			777.7	-167.4			771.1	-169.2	
							769.3	-171.0	

Calculated at the B3LYP/6-311++G** level, $\Delta v = v_{\text{complex}} - v_{\text{monomer}}$. str:stretch, deg:degenerate

錯体形成による新たな吸収が幾つか観測された。

分子軌道計算による CH₃CN-BF₃ 錯体の最適化構造は CCNB が C_{3v} 軸であり、CH 軸と BF 軸が eclipsed 型の C_{3v} 対称であった。NB 結合距離及び NBF 結合角はそれぞれ 1.80 Å、101.8°である。また、CH₃CN-BCl₃ 錯体についても同様に C_{3v} 対称であり、NB 結合距離及び NBCl 結合角はそれぞれ 1.59 Å、105.1°であった。これらの構造を用いて調和振動数計算を行い、錯体の吸収の帰属を行った。Table 1 及び Table 2 にそれぞれ CH₃CN-BF₃ 及び CH₃CN-BCl₃ 錯体の各種マトリックス中の吸収の帰属を示す。

Table 1 より N₂ マトリックス中で錯体の BF₃ 部分の吸収が分裂しているのはサイトの効果或いは錯体と N₂ との相互作用が原因であると考えられる。また、マトリックス効果を検討するため、錯体形成によるモノマーからの振動数シフト Δv を各種マトリックス中で比較する。CH₃CN が BF₃ により強く配位すると、NB 間の結合が強くなり、NB 結合距離は短くなると考えられる。この影響を最も受けるモードは CN 伸縮振動の *v*₂ であるが各種マトリックス中で Δv を比較するとその差は小さいため、マトリックス中で形成した錯体の NB 間の距離はほぼ変化しないと考えられる。また、*v*₆ モードは N₂ 中でシフトの大きさが小さくなるが、これは N₂ と BF₃ との相互作用が原因であると考えられる。しかし、マトリックス媒体の錯体への影響は錯体構造を大きく変化させるほど強くはないと考えられる。

Table 2 より CH₃CN-BCl₃ 錯体の振動数シフト Δv を各種マトリックス中で比較すると *v*₂、*v*₁₂ とともにそれほど大きな差はないことがわかる。それ故、NB 間の結合距離はマトリックスが異なっても大きく変化せず、錯体へのマトリックス媒体の影響は小さいと考えられる。

ルイス酸の錯体への影響に関して、CN 伸縮振動の Δv を比較すると BF₃ 錯体よりも BCl₃ 錯体の方がやや大きいことから、BCl₃ 錯体の方が N-B 結合距離が短いと考えられる。これは計算結果とも一致している。また、マトリックスの影響に関して、BF₃ 錯体では N₂ 中で影響が見られるが錯体構造を大きく変化させるほど強くはない。これに対して、BCl₃ 錯体ではほとんど影響は見られない。これは BCl₃ の方がルイス酸として強いために、より安定な錯体を形成し、周囲の環境の影響を受けにくいからだと考えられる。

References

- [1] L. M. Nxumalo, M. Andrzejak, and T. A. Ford, *Vibrational Spectroscopy*, **12**, 221 (1996)
- [2] Basil Swanson, D. F. Shriver, and James A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **8**, 2182 (1969)
- [3] M. A. Dvorak, R. S. Ford, R. D. Suenram, F. J. Lovas, and K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 108 (1992)
- [4] Nathan P. Wells, James A. Phillips, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1518 (2002)