

1P042

希ガスマトリックス中の $\text{CH}_3\text{NH}_2 \dots \text{CO}$ 錯体の構造と赤外吸収スペクトル

(東農工大院BASE) 市村康治, 工藤聡, 中田宗隆

【序】我々はこれまでに、マトリックス中の試料の光分解によって生成するクラスターの赤外吸収スペクトルを測定してきた[1]。今回は、*N*-メチルホルムアミドの光分解により、 CH_3NH_2 と CO の 1 : 1 錯体の赤外吸収スペクトルを測定することを目的とする。そして、観測した赤外吸収スペクトルを量子化学計算の振動数計算の結果と比較することによって安定な錯体の構造の決定を試みる。これまでに、 $\text{NH}_3 \dots \text{CO}$ 錯体の研究については報告があるが、マトリックス中の NH_3 分子の回転のためバンドは複雑になり、明確な異性体へのバンドの帰属はされていない[2]。一方で、より体積の大きい CH_3NH_2 ではマトリックスのサイトに捕捉され、分子全体の回転が抑制されるため、錯体のバンドの観測が容易になる可能性がある。

【方法】真空蒸留した *N*-メチルホルムアミド (HCONHCH_3 , HCONDCH_3) を約 2000 倍のアルゴンガスで希釈して、約 10 K に冷却した CsI 基板上に吹き付けることによってマトリックス単離した。超高圧水銀灯からの紫外光を水フィルターを通して照射することによって、 CH_3NH_2 または CH_3NHD と CO の 1 : 1 錯体を生成した。また、 CH_3NH_2 , CH_3NHD , CH_3ND_2 についてもマトリックス単離を行い、比較を行った。光照射後の試料をアニーリングして、スペクトルの変化を観測した。測定には FTIR (JEOL, JIR-WINSPEC 50) を使用し、分解能は 0.5 cm^{-1} 、積算回数を 64 回とした。また、量子化学計算には Gaussian03 プログラムの *ab initio* 法 (MP2(full)/6-311+G(d,p)) を用い各異性体の最適化構造、エネルギー、振動数を計算した。

【結果と考察】*N*-メチルホルムアミドの紫外光照射前と後のスペクトルを図 1 に示す。光照射後のスペクトルのパターンは、報告されている CH_3NH_2 または CH_3NHD および CO のスペクトルパターンとほぼ一致した。したがって、*N*-メチルホルムアミドの光分解により、 CO が脱離して、 CH_3NH_2 が生成することがわかった。一方、光分解によって生成した CH_3NH_2 には、多くの分裂したバンドが観測された。これらの分裂したバンドについて、図 2 に CO str., NH_2 wag., NHD wag. の各振動モードについて拡大して示す。光照射後のスペクトルには、単量体のスペクトルには観測されなかったバンドが高波数側に多く生じており、低波数側のバンドも形が変化していることがわかった。図中の

印をつけたバンドは、基板温度を 30 K まで上げると不可逆的に減少するため、マトリックスの不安定なサイトに捕捉された分子種によるものと考えられる。アニーリングによって影響を受けない残りのバンドを帰属するために、量子化学計算の結果と比較した。量子化学計算の結果、図 3 に示す 5 つの異性体が最適化された。それぞれの異性体を安定な順に , , , , と名づけると、 CH_3NH_2 と CO の錯体形成による零点振動補正後の安

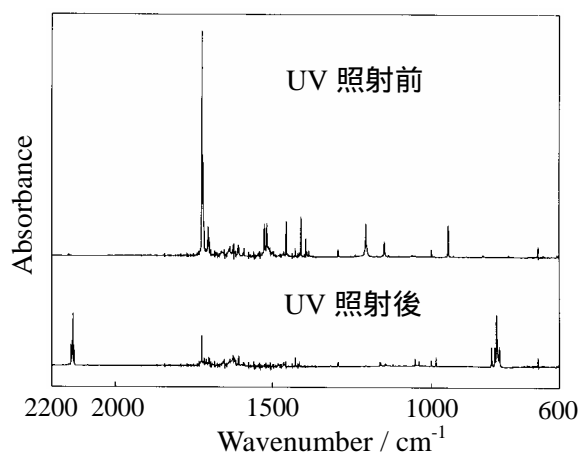


図 1 マトリックス単離赤外吸収スペクトル

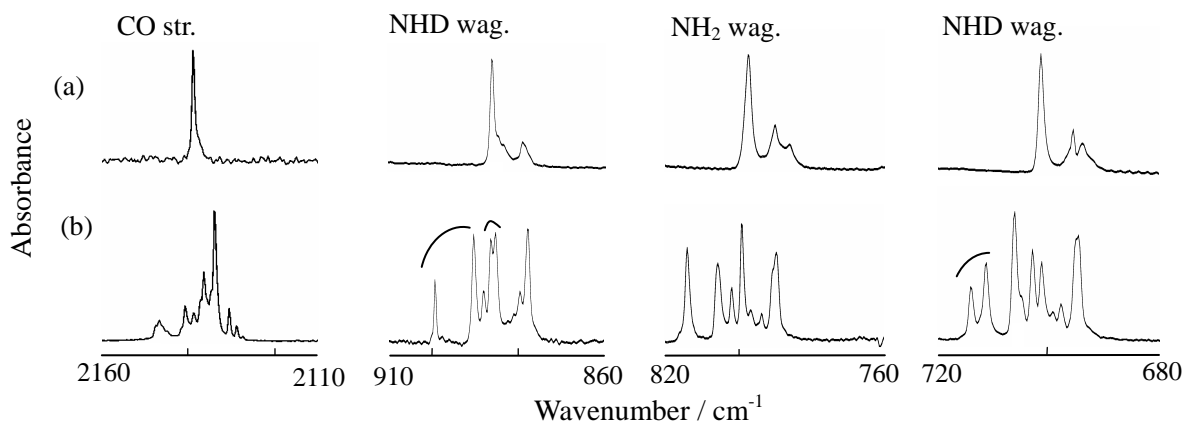


図2 (a) CO, CH₃NH₂, CH₃NHD 単量体および (b) 光分解により生成したスペクトル中のバンド

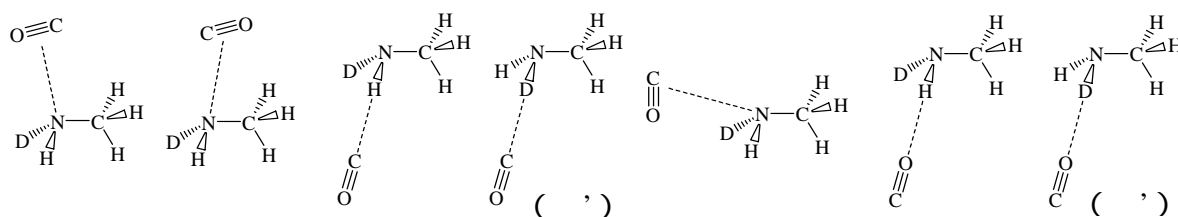


図3 CH₃NHD...CO 錯体の安定異性体

表1 実験と計算による錯体形成からの振動数シフト(cm⁻¹)の比較

	monomer		complex										
	Obs.		Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	
<u>NH₂ wag.</u>	797		+8	+7	+4	+4	+16	+16	+16	+16	+11	+8	+8
<u>NHD wag.</u>	886		+2	+1	±0	±0	+4	+5	+13	+15	+3	+2	+7
	702		+5	+5	+3	+3	+13	+13	+10	+11	+7	+6	+5
<u>CO str.</u>	2139		-2	+1	-8	-2	+2	+5	+2	+5	-3	-2	-2

定化エネルギーはそれぞれ 4.2, 4.1, 2.8, 2.7, 1.9 kJ/mol となった。異性体 1, 2 では C-N-C-O 原子上に対称面をもつが、異性体 3, 4 は対称面をもたない。このため、CH₃NHD について異性体 1, 2 では、NHD 基の重水素置換位置によってさらにそれぞれ 2 つの異性体が生じる。ただし、異性体 3, 4 のそれぞれ 2 つの異性体は、エネルギーと振動数はほぼ同じであったため、図表には重ねて示している。異性体 1, 2 は、CO の結合距離がわずかに伸びており、金属カルボニル錯体と同様に考えると、NH₂ 基の非共有電子対が CO に電子を供与していると思われる。異性体 3, 4 では、CO の結合距離が縮んでおり、同様に考えて CO の非共有性軌道から 電子を NH₂ 基に供与していると思われる。

これらの錯体の異性体の振動数と単量体の振動数のシフトを表 1 に示す。実測の振動数のシフトは、計算による安定な錯体 1, 2 のシフトとよく一致した。また、計算により不安定と予想された異性体 3, 4 では、実測と計算のシフトの一致がみられなかった。従って、*N*-メチルホルムアミドの光分解によってマトリックス中で安定に存在する CH₃NH₂...CO 錯体は、異性体 1, 2 であることがわかった。

[1] S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *J. Mol. Struct.*, 1997, **413-414**, 365-369.

[2] J. Lundell, M. Krajewska, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 6643-6650.