

CF₂HCl 三量体の安定異性体について

(産総研) ○伊藤 文之

【序】我々は昨年¹⁾の本学会および今年²⁾の化学会年会において、CF₂HCl 二量体のマトリックス単離赤外スペクトルと密度汎関数法 (DFT) による構造計算について発表した。その後、より濃度の高いサンプルを用いた測定を行い、多量体に起因すると思われる吸収を観測した。本研究では、スペクトル帰属のため CF₂HCl 三量体の安定異性体の構造を DFT を用いて検討したので、その結果について報告する。

【計算経過】三量体の初期構造として、二量体の安定異性体を含むもの(図 1)および環状の構造 (C_{3h}) を仮定した。

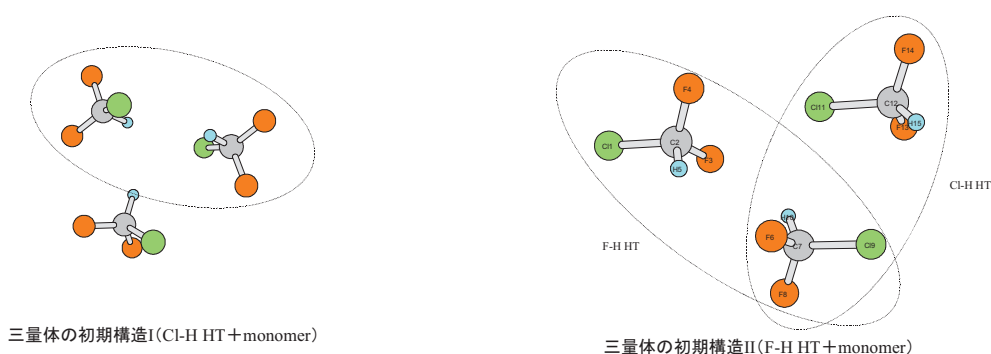


図 1 三量体の初期構造

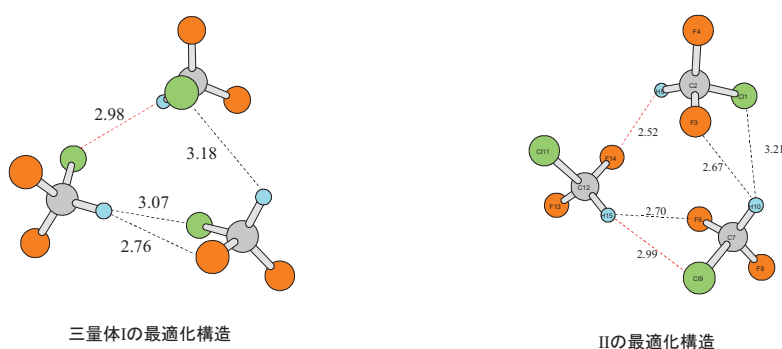


図 2 二種類の安定異性体

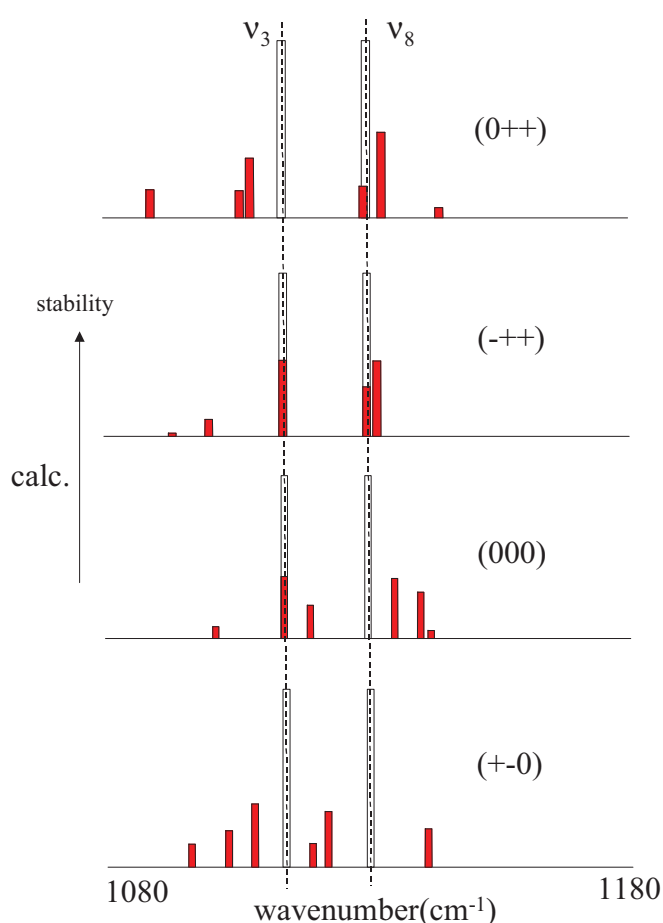
た。

一方、環状構造は収束しなかった。2つの構造は一見類似性がないが、C-H 軸 (単量体の双極子の方向とほぼ対応) の向きに着目すると、C-H 軸周りの「内部回転」に伴う配座異性体と考えることができる。異性体(a)を基準に考え、各単量体の C-H 軸周りの回転を(時計回り 120° を+、反時計回り 120° を-として) (i1 i2 i3) と index で表すと、異性体 I は (0 0 0)、異性体 II は (-++) と表すことができる。

上図に示す2つの初期構造からは構造最適化により図2に示す安定異性体を得

また、同様な配座異性体が合計で $3^3=27$ 個あることが予想される。そこで、残り 25 個の異性体についてもそれぞれ構造最適化・振動計算を行った。全ての計算は、Gaussian03 (Rev.D01) を用い、B971/6-311++G(3df,3pd) レベルで行った。

【結果と議論】 振動計算は全て Hessian index=0 を示し、27 個の異性体は安定異性体として存在しうることがわかった。安定化エネルギーは (BSSE 補正無しで) $-1492 \sim -1660 \text{ cm}^{-1}$ の間に収まり、二量化エネルギーの三倍より小さい値を示した。いずれの異性体も H 原子と F または Cl 原子の強い相互作用が構造形成に寄与している。得られた異性体の一部の C-F 伸縮振動領域のスペクトルの予測を図 3 に示す。スペクトルのパターンは予想に反して各異性体ごとにかなり異なる。これらの異性体の相互変換が大きな換算質量により非常に遅いと仮定すると、ジェット中で生成される CF_2HCl 三量体はこれら 27 個のスペクトルの重ね合わせとなり、実験的に観測される振動ピークの単純な帰属は困難である。現在、異性体のスペクトルをボルツマン因子 $\exp(-E/kT)$ で重み付け平均して得られるスペクトルのシミュレーションを行うことを検討している。



【参考】

- 1) 分子科学総合討論会、1D08 (2008).
- 2) 日本化学会第 89 春季年会、3E403 (2009).

図 3 4 種類の異性体の C-F 伸縮振動領域のスペクトルパターン