

## 二酸化炭素錯体形成による ギ酸の高エネルギー配座異性体の安定化

(ヘルシンキ大・化学) 柘植 雅士、Marushkevich Kseniya、Räsänen Markku、Khriachtchev Leonid

### Stabilization of the Higher Energy Conformer of Formic Acid upon Complex Formation with a Carbon Dioxide Molecule

(Department of Chemistry, University of Helsinki) Masashi Tsuge, Kseniya Marushkevich, Markku Räsänen, and Leonid Khriachtchev

【序】水素結合や異性化反応は、多くの物質の性質や生体物質の選択性ならびに機能を決めるのに重要な役割を果たしている。多くの異性化反応は水素原子の移動を伴うが、それらは特に低温においてトンネル効果により進行することが知られている。

ギ酸(HCOOH, FA)は最も単純な有機酸であり、cis及びtransの二つの配座異性体を持つ(図1)。cis-FAはtrans-FAに比べて1365cm<sup>-1</sup>ほど不安定であるため、室温条件における存在量は極めて少ない。1990年代半ばに、低温マトリックス中でtrans-FAをIRレーザーにより振動励起させることにより、cis-FAを大量に生成させることができることが示された。それ以降、この方法は低温マトリックス中における異性化反応の研究手法として用いられてきた[1]。

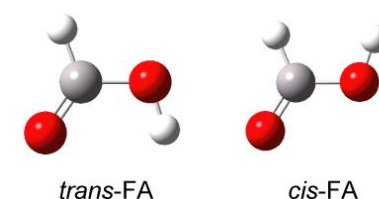


図1 ギ酸の trans 及び cis 異性体

低温マトリックス中において、レーザー励起により生成された cis-FA はトンネル効果によりより安定な trans-FA に異性化する。この cis-trans 異性化反応の速度はマトリックスの種類・温度、重水素置換、他の分子との相互作用などの影響を強く受けることが知られている。特に、水分子や酸素原子と cis-FA 間の錯体や強い水素結合を持つ trans-cis 二量体では、水素原子のトンネル反応すなわち cis-trans 異性化反応が完全に抑制される。また、比較的弱い水素結合を持つ窒素分子との錯体などにおいても、cis-trans 異性化反応の速度は大幅に低下する。このような観点から、錯体形成による cis 体の安定化と、異性化反応の速度の相関を調べることは興味深い。そこで本研究では、ギ酸と二酸化炭素間の錯体(FA...CO<sub>2</sub>)を対象とした。マトリックス単離赤外吸収分光法及び量子化学計算から、Ar マトリックス中における FA...CO<sub>2</sub> 異性体を帰属し、cis-FA...CO<sub>2</sub> のトンネル異性化反応を追跡した。

【実験・量子化学計算】真空ラインで混合したガス(FA:CO<sub>2</sub>:Ar = 1:8:1000)をクライオスタット中で 10 K に冷却された CsI 基盤に吹き付けることによりマトリックスを作成した。FTIR 分光光度計により 200 回積算することで分解能 1 cm<sup>-1</sup> の IR スペクトルを測定した。cis-trans 異性化反応は分光光度計の光源(Globar)により促進されるため、異性化反応の追跡には 1850 cm<sup>-1</sup> 以下の光を透過するフィルターを用いた。cis-FA は OPO レーザー(5 ns duration, 0.1 cm<sup>-1</sup> linewidth, 10 Hz repetition)により生成させた。

量子化学計算には Gaussian 09 プログラムを用い、構造最適化計算及び振動解析を MP2(full)/6-311++G(2d,2p)レベルで行った。ゼロ点振動エネルギー補正、Counterpoise 法による基底関数重なり誤差の補正を行い、相互作用エネルギーを決定した。また、Ar 固体中での溶媒和エネルギーを polarizable continuum model (PCM)により見積もった。

【結果と考察】図2に量子化学計算により得られた FA...CO<sub>2</sub> の構造を示す。*trans*-及び *cis*-FA...CO<sub>2</sub> はそれぞれ2つの安定構造を持ち、OH 基が二酸化炭素に対して水素結合した構造(I 及び III)がより安定である。*cis*-FA 単体及び *cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III, IV) における *cis*-*trans* 異性化反応の障壁を、OH ねじれ角のみを変化させることで計算し、3242 cm<sup>-1</sup> (単体)、4161 cm<sup>-1</sup> (III)、及び 3205 cm<sup>-1</sup> (IV) と見積もられた。この結果から、*cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) の *cis*-*trans* 異性化反応速度は *cis*-FA 単体に比べて遅くなると推察される。

図3に C=O 伸縮振動領域の FTIR スペクトルを示す。10 K において作成したマトリックス(trace 1)には、CO<sub>2</sub> により誘起された2つのバンド(I, II)が 1755.4 及び 1761.7 cm<sup>-1</sup> に観測された。Globar により生成された *cis*-FA も 1806.9 cm<sup>-1</sup> にみられる。このマトリックスを 30 K に昇温したのちに、再び 10 K でスペクトルを測定すると、バンド I は強度を増し、バンド II は消失した(trace 2)。バンド I の増加は、昇温により FA...CO<sub>2</sub> 錯体が形成されることを、バンド II の消失はバンド II が熱的に不安定な構造(II)に由来していることを示唆する。*trans*-FA の OH 伸縮振動(3550 cm<sup>-1</sup>)を励起して *cis*-FA を生成させると同時にマトリックスを 30 K へ昇温させることで、CO<sub>2</sub> に誘起された新たなバンド(III)が 1800.2 cm<sup>-1</sup> に観測された(trace 3)。OH 伸縮、CO-COH 変角、COH ねじれ振動領域においても *cis*-FA と CO<sub>2</sub> が同時に存在する場合にのみ観測されるバンドが見られた。これらのバンドは量子化学計算による基準振動解析を用いて、*cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) に帰属された。

図3の trace 4 に示されているように、IR レーザーにより生成された *cis*-FA 単体は1時間の間にほぼ完全に消失するが、*cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) の大部分は残存する。さらに 19 時間後に測定されたスペクトルと trace 4 との差スペクトル(trace 5)から、*cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) は *cis*-FA 単体に比べて非常に長い時間スケールで減衰すること、さらに同様の時間スケールで *trans*-FA...CO<sub>2</sub> (II) が生成することがわかった。*cis*-FA 及び *cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) の寿命はそれぞれ 6.3 min 及び 13.3 h と決定された。これらの結果は、量子化学計算により得られた *cis*-*trans* 異性化反応の障壁 3242 cm<sup>-1</sup> (単体)、4161 cm<sup>-1</sup> (III) から推察される反応速度の違いと一致した。反応障壁の差(919 cm<sup>-1</sup> = 10.9 kJ/mol)は主に *cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) の相互作用エネルギー(-9.9 kJ/mol)に由来する。PCM から見積もられる溶媒和エネルギーを考慮すると、反応障壁の差は約 300 cm<sup>-1</sup> 小さくなることがわかった。この結果は、定性的に考える必要があるものの、Ar マトリックスによる溶媒和が *cis*-FA 及び *cis*-FA...CO<sub>2</sub> (III) の寿命差を小さくする方向に働いていることを示唆している。

#### 【参考文献】

[1] L. Khriachtchev, J. Mol. Struct. **880**, 14 (2008).

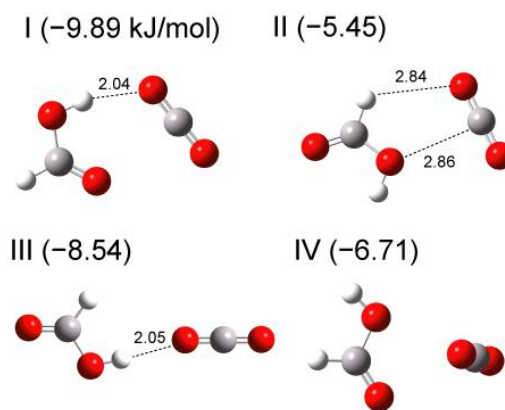


図2 *trans*-FA...CO<sub>2</sub> 錯体(I, II)及び *cis*-FA...CO<sub>2</sub> 錯体(III, IV)の構造

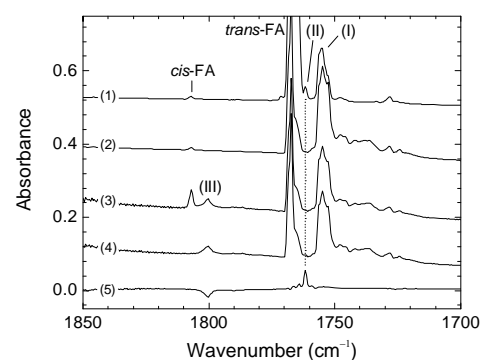


図3 C=O 伸縮振動領域の FTIR スペクトル  
(1) 10 K 吹きつけ、(2) 30 K 昇温、  
(3) IR 励起 + 30 K 昇温、(4) 3 から 1 時間後、  
(5) 4 から 19 時間後(差スペクトル)