

1P071

CH \cdots O 水素結合した RH \cdots OCF₂ (R=CCF, CF₂, CF₃) クラスターの 構造と振動数の量子化学計算

(東北大学・金研¹, 関学院・理工², 城西大・理³, 放送大・自⁴, 近大・理工⁵)
二見 能資^{1,2}, 尾崎 裕³, 濱田 嘉昭⁴, 森澤 勇介⁵, 尾崎 幸洋²

Structure and frequency of RH \cdots OCF₂ (R=CCF, CF₂, CF₃) clusters

by the quantum chemistry calculation

(Tohoku Univ.¹, Kwansei gakuin Univ.², Josai Univ.³, Univ. of the Air⁴, Kinki Univ.⁵)

Yoshisuke Futami^{1,2}, Yasusi Ozaki³, Yoshikaki Hamada⁴, Yusuke Morisawa⁵, Yukihiro Ozaki².

【序】

OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合の形成は、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数を大きく低波数シフトさせ、その吸収強度は、基本音であれば大きく増加させ、第一倍音は減少させることが知られている[1,2]。またその結合エネルギーは大きく DNA の二重らせん構造の安定性に大きく寄与している。これに対して CH \cdots O 水素結合は弱い水素結合の一つとして知られており、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動とは逆に、CH 伸縮振動は水素結合形成によって高波数にシフトすることが知られている。近年、結晶性高分子の構造の安定性に大きく寄与していることが報告されている[3]。本発表では、CH \cdots O 水素結合した CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造とその振動数を量子化学計算によって求めた。

【実験】

CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造とその振動数を BLYP3/6-311++G(3df,3pd) レベルの量子化学計算法によって求めた。構造最適化計算で得られた分子クラスター構造が安定な構造であることは、振動数計算によって確かめた。量子化学計算は、Gaussian09 プログラムを用いて行った。

【結果と考察】

図 1 に量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF₂、CF₂CFH \cdots OCF₂、CF₃H \cdots OCF₂ 分子クラスターの安定な構造を示した。各分子クラスターのクラスター化エネルギーはそれぞれ 5.3 kJ mol⁻¹、5.2 kJ mol⁻¹、6.9 kJ mol⁻¹であった。各 CH \cdots O 原子間距離は、2.38 Å、2.46 Å、2.40 Å であった。水素原子と酸素原子の van der waals 半径はそれぞれ 1.2 Å と 1.5 Å であり、その和は 2.7 Å である。今回の計算で得られた構造の CH \cdots O 原子間距離は、van der waals 半径の和よりも短かった。水素結合形成による C-H 間距離と C=O 間距離の変化は非常に小さかった。

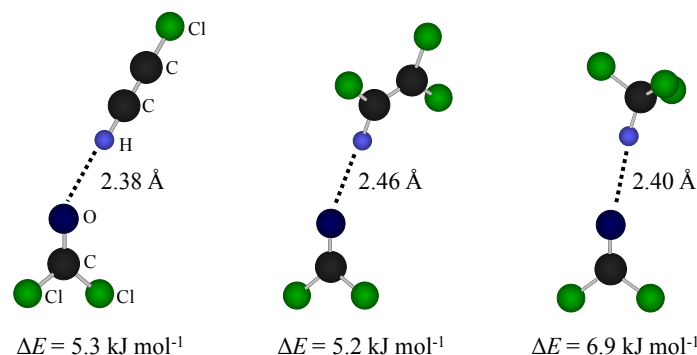


図 1 量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの安定な構造。

図 1 に示した分子クラスターの振動数計算の結果を表 1 にまとめた。水素結合形成による CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの CH 伸縮振動の振動数シフトは、それぞれ - 24.1 cm $^{-1}$ 、4.7 cm $^{-1}$ 、34.5 cm $^{-1}$ であった。CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターは、今までに報告されている CH \cdots O 水素結合の形成と同様に高波数にシフトした。これに対して CFCH \cdots OCF $_2$ 分子クラスターは、OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合と同様に、低波数シフトであった。また、CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの CO 伸縮振動の振動数シフトは、それぞれ - 6.9 cm $^{-1}$ 、- 7.7 cm $^{-1}$ 、- 8.6 cm $^{-1}$ であり、全て低波数シフトであった。CH 伸縮振動と CO 伸縮振動の水素結合形による吸収強度の変化は、いずれの分子クラスターも非常に小さかった。OH \cdots O 水素結合や NH \cdots O 水素結合のように吸収強度は増大しなかった。

表 1 量子化学計算によって得られた CFCH \cdots OCF $_2$ 、CF $_2$ CFH \cdots OCF $_2$ 、CF $_3$ H \cdots OCF $_2$ 分子クラスターの振動数 (cm $^{-1}$) と吸収強度。

	CH str.		CO str.	
	Freq.	Int.	Freq.	Int.
F $_2$ CO			1965.6	30.0
CFCH	3486.9	8.4		
CF $_2$ CFH	3254.7	6.8		
CF $_3$ H	3125.7	6.3		
CFCH—OCF $_2$	3462.8	8.3	1958.8	29.8
CF $_2$ CFH—OCF $_2$	3259.4	6.9	1957.9	29.8
CF $_3$ H—OCF $_2$	3160.2	6.4	1957.0	29.7

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320-324 (2009).

[2] T. Gonjo et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115**(35), 9845-9853 (2011).

[3] Y. Hu et al., *Macromolecules*, **39**(11), 3841-3847 (2006).