

2P065 トリフルオロ酢酸—(H₂O)₄ 錯体の安定異性体について

(産総研) ○伊藤文之

Stable isomers of TFA-(H₂O)₄ complexes

(AIST) Fumiyuki Ito

【序】

我々はトリフルオロ酢酸 (TFA) - 水錯体のマトリックス単離赤外スペクトルを観測し、密度汎関数法の計算結果と比較することで TFA-(H₂O)₃ までの帰属を行うことができた¹⁾。その際、以下の2つの問題が残っていた。

- ・ TFA-(H₂O)₄ の帰属を単環の異性体についてのみ行ったこと
- ・ C=O 伸縮振動領域で TFA 単体から大きなレッドシフト ($\Delta\nu \sim -90\text{cm}^{-1}$) を示す吸収をイオン対構造によるものとしたこと

この時点での TFA-(H₂O)₄ の異性体探索は限られており、イオン対構造についても最適化構造を得ていなかった。スペクトルの帰属をより確かにするため、今回より広範囲で TFA-(H₂O)₄ の異性体の探索を行ったのでその結果を報告する。

【計算】

全ての計算は Gaussian09 (Rev.A9) を用い、B971/6-311++G(3df,3pd) レベルで行った。初期構造として単環以外の“縮合環”構造を考慮し、以下のようなインデックスで整理することにした。

- (1) 基本となる環 (基本環) を、TFA を含む環状錯体とする
- (2) (2) 基本環のどこに別の環が付くのか、ナンバリング
- (3) 基本環の上下の区別をつける

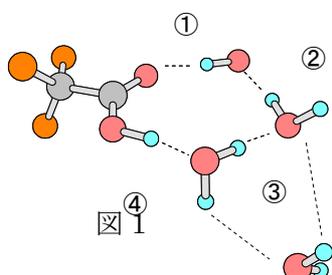


図1に示す異性体は基本環が TFA-(H₂O)₃ で三番目の位置に水分子が一つ付いている。環の上下の区別を矢印のようにつけると

[3+1]3d

と記述することが出来る。複数の位置に水分子が付く図2の場合は

[2+1+1] (2d, 2u)

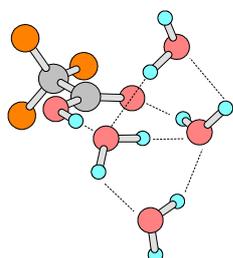


図2

と記述する。

基本環に水分子を付ける際は、環の中で水素結合の向きが一方向である (homodromic) 構造が安定であることがわかっているので²⁾、この束縛条件を課して異性体の数を絞りこんだ。イオン対構造については、Eigen型のカチオンと TFA アニオンを3個の水分子で隔てる構造を仮定した。合計で34個の初期構造に対して、構造最適化・振動計算を行った。得られた安定異性体 (Hessian Index=0) について、結合エネルギーと振動スペクトルの算出を行った。

【結果と議論】

表に得られた安定異性体の結合エネルギー (ΔE) と C=O 伸縮振動の TFA 単体からの波数シフト ($\Delta\nu$) を示す。最安定は[2+2]2d (図 3) で、単環構造[4+0]はエネルギーの高い準安定構造だった。[2+2]2d は水 6 量体の book 構造と類似しているため、以降 book 型異性体と呼ぶ。表を見ると、book 型異性体においては C=O 伸縮振動が大きな低波数シフト (-89cm^{-1}) を示すことがわかる。準安定異性体の[2+2]3d、[2+2]4d では 100cm^{-1} 以上の低波数シフトが予測された。

異性体	ΔE (cm^{-1})	$\Delta\nu(\text{C=Ostr.})$ (cm^{-1})
[2+2]2d	-14906	-89
[4+0]	-14305	-61
[2+2]2u	-14292	-45
[2+2]3d	-14147	-125
[2+2]4d	-14054	-141
ion pair	-12410	-171

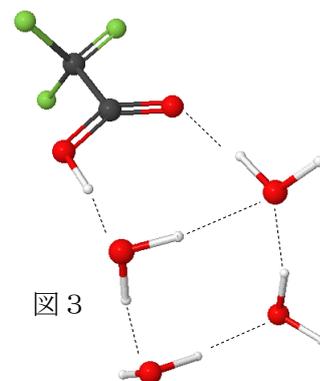


図 3

一方、イオン対構造(図 4)は[2+2]2d より 2500cm^{-1} 程度不安定だった。イオン対構造における C=O 伸縮振動は TFA 単体より -171cm^{-1} と非常に大きな低波数シフトを示すことが予測された。

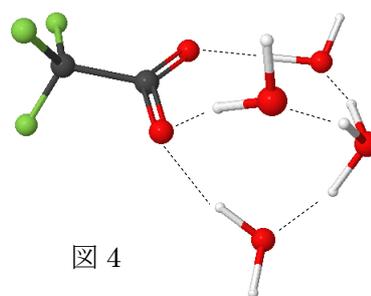


図 4

【結論】

C=O 伸縮振動領域におけるマトリックス単離赤外スペクトルを図 5 に示す。今回の計算結果から、従来帰属のつかなかった $1723, 1728, 1737\text{cm}^{-1}$ のピークは TFA-(H_2O)₄ の book 型異性体および準安定異性体に起因すると考えた方が自然である。また、エネルギー的にイオン対構造が生成しているとは考えられない。

【参考】

- 1) F.Ito, Chem. Phys. 382, 52 (2011).
- 2) S. S. Xantheas, Chem. Phys. 258, 225 (2000).

