

酢酸多量体の赤外吸収スペクトル

(産総研) ○伊藤 文之

Infrared absorption spectra of acetic acid clusters

(AIST) ○Fumiyuki Ito

【序】カルボン酸およびその二量体については、古くから振動分光法を用いた研究が行われ構造化学的知見が得られてきたが、多量体についての実験的データは十分ではない。我々は蟻酸多量体の赤外分光について既に報告した¹⁾。酢酸多量体については、Hu らの IR+VUV 二重共鳴法によるスペクトルが報告されているが²⁾、指紋領域の観測はなされておらず、構造に関する知見も得られていない。我々はマトリックス単離法と密度汎関数法による研究を行い、これらの点に対し考察を行ったので報告する。

【実験】混合比を変えた $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ng}$ ($\text{Ng}=\text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) の予混合試料を冷却 CsI 基板に吹き付け生成した $(\text{CH}_3\text{COOH})_n$ の赤外吸収スペクトルを JASCO FT/IR-6100 で測定した。Ar 中でのスペクトルの濃度依存性を図 1 に示す。濃度変化と既報の単量体・二量体の吸収ピーク（其々 M、D と記述）から、多量体の振動（*）の帰属を行った。指紋領域および $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動領域では多量体ピークは明瞭に観測されたが、 $\text{C}-\text{H}/\text{O}-\text{H}$ 伸縮振動領域では二量体の非調和相互作用による強い吸収が卓越し、多量体に帰属できたのは 3252cm^{-1} 付近のブロードな吸収のみだった。

【計算】CAM-B3LYP/6-31++G(3df, 3pd) レベルでの密度汎関数法計算を 4 量体までについて行った。蟻酸の場合と同様、Thakker らの安定異性体構造³⁾を初期構造として仮定し、構造最適化・振動計算を行った。三量体の 3 つの安定構造を図 2 に示す。環状構造 (T1) は $\text{C}-\text{H}$ 水素結合が存在せず最安定と予想されたが、BSSE 込で評価した安定性は

鎖状構造 (T2) > 鎖状構造 (T3) > 環状構造 (T1)

の順である（蟻酸二量体と同様）。 CH_3 基が関与する $\text{C}-\text{H}$ 水素結合が構造安定化に寄与する、というのは予想外であった。

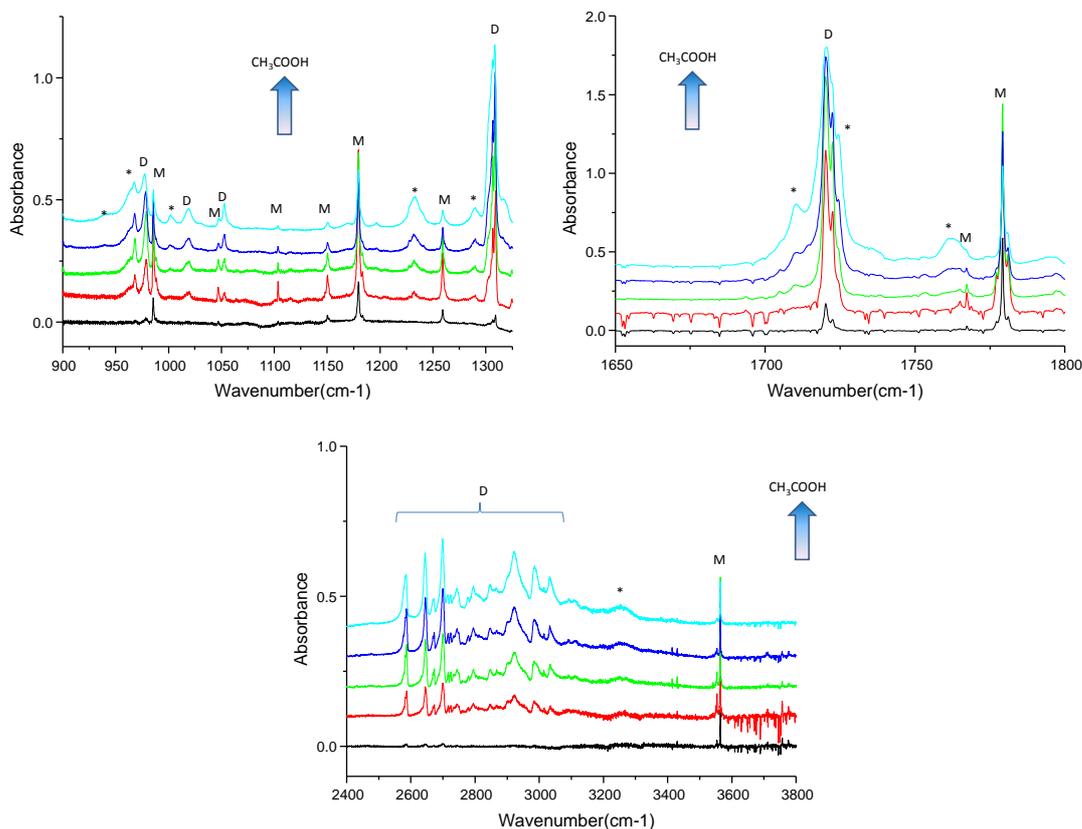
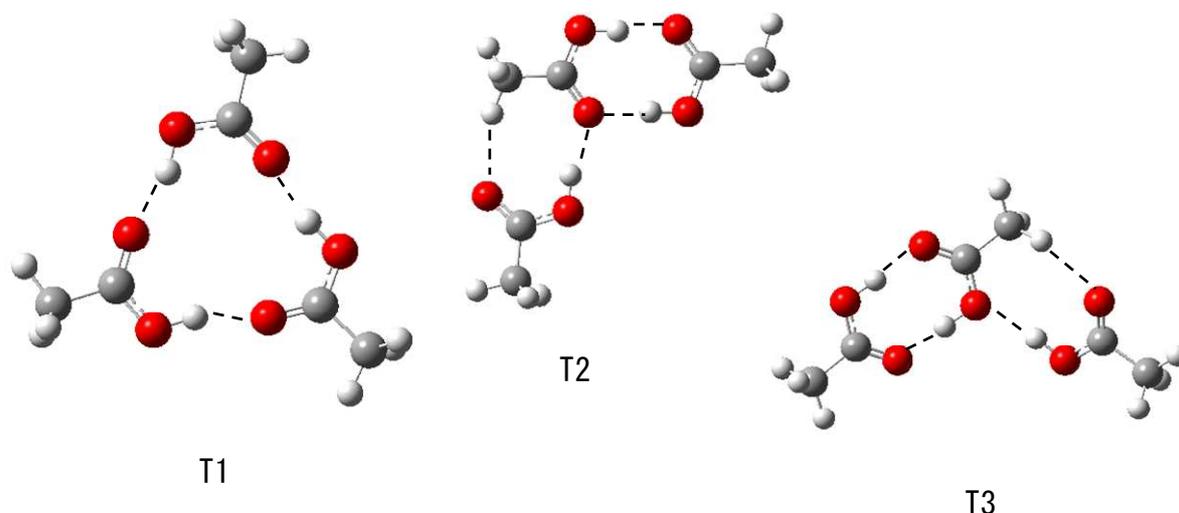
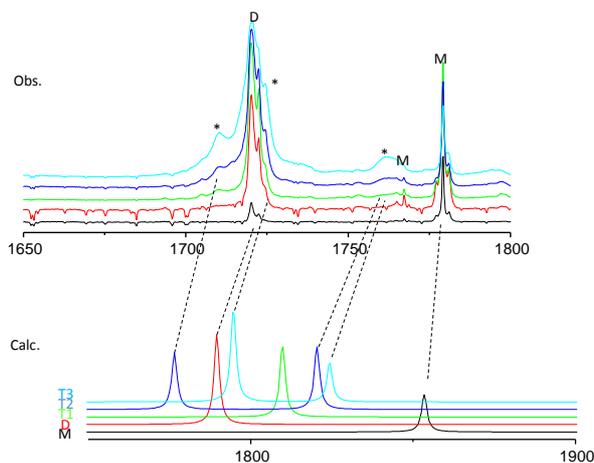
図 1 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ar}$ 系のマトリックス単離スペクトル

図2 (CH₃COOH)₃の安定異性体



【実験と計算の比較・考察】マトリックス単離スペクトルとDFT計算で得られた振動スペクトルの比較を図3に示す。CH₃COOH多量体のピークは(CH₃COOH)₃の2つの安定異性体(T2, T3)の計算結果とよく対応する。Huらは二重共鳴分光法で測定したO-H伸縮振動領域のスペクトルから、酢酸分子の全てのOH基が分子間水素結合に参与している構造を推測しているが、今回の実験結果はそれと矛盾しない。一方、低波数領域の振動ピークについては調和振動計算との一致は良くなく、非調和性を考慮した比較を行う予定である。他方、(CH₃COOH)₄のスペクトルは二量体とほぼ重なることが予測され、観測された多量体のピーク位置を説明することは困難である。

図3 マトリックス単離スペクトルと計算結果の比較(C=O伸縮領域)



【参考】1) J. Mol. Struct. 1091 (2015) 203. 2) J. Chem. Phys. 125 (2006) 184308. 3) Chem. Phys. Lett. 560 (2013) 71.