

3P054

量子化学計算と低温マトリックス赤外分光法による CF₃SO₃H-H₂O水素結合錯体の研究

(岩手大院・工¹, 岩手大・理工²) ○戸井口 侑太¹、八代 仁²、鈴木 映一²

Computational and low temperature matrix-isolation infrared studies of CF₃SO₃H-H₂O hydrogen-bonded complex

(Iwate Univ.) ○Yuta Toiguchi, Hitoshi Yashiro, Eiichi Suzuki

【Abstract】 In the study, we report the FT-IR spectra of the CF₃SO₃H-H₂O complex in low-temperature Ar matrices, as well as the comparison with the results of quantum chemical calculations. CF₃SO₃H and H₂O vapor was mixed with Ar stream, respectively, and was co-deposited onto the CsI substrate maintained at ca. 15~20 K. FT-IR spectra were recorded at 10 K. Quantum chemical calculations were carried out using Gaussian 09. Geometry optimization and harmonic frequency calculation of CF₃SO₃H-H₂O 1:1 complex were performed. We also considered solvent effect by IEFPCM calculations. The new features those were not recognized in the spectra of CF₃SO₃H/Ar or H₂O/Ar were observed in the CF₃SO₃H/H₂O/Ar spectra. Calculated wavenumber shifts were qualitatively in agreement with the observed results.

【序】 水素結合は化学の様々な分野で重要であり、これまで多くの研究がなされてきた。近年、低温マトリックス法による H₂SO₄ と H₂O、アミン類等との水素結合錯体について報告がなされ、強い塩基との間でプロトン移動したタイプの錯体が捕捉された例がある。CF₃SO₃H は超強酸であり、それが形成する強い水素結合錯体の構造と性質に興味を持たれる。本研究では CF₃SO₃H と H₂O を低温マトリックス中に同時に吹き付け、赤外スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較した。

【実験及び計算方法】 CF₃SO₃H/H₂O/Ar の実験では、マトリックス単離の直前に試料の精製を行った。グリスレスコック付アンプルに採取した市販の CF₃SO₃H を真空ラインに接続し、アンプルを-10~0°Cで冷却しながら排気して CF₃SO₃H よりも蒸気圧の高い不純物を取り除いた。また、CF₃SO₃H 蒸気と Ar を混合して吹付けるため、1 L のフラスコに Ar を充填した。H₂O はイオン交換水を使用し、真空ライン中で脱気した後、別の 1 L フラスコに Ar と 1/200 の割合で混合した。これらを、マトリックス単離用真空ラインに接続した。CF₃SO₃H は気化温度を-15°Cに設定し、蒸気を発生させ、Ar と混合したガスを 15~20 K に冷却した CsI 基板上に H₂O/Ar と同時に吹き付け、赤外スペクトルを測定した。なお、CF₃SO₃H+Ar と H₂O/Ar は二重管により基板の直前で混合した。量子化学計算では計算方法に MP2、B3LYP、基底関数に 6-311++G(2d,2p) を用いて、CF₃SO₃H-H₂O 錯体の構造最適化を行い、調和振動数や構造パラメータを算出した。マトリックス単離法は対象分子への希ガス媒体の影響が小さいことを前提としているが、水素結合錯体では希ガスの種類を変えると振動数が大きく変化する報告例がある。そこで、IEFPCM 法による溶媒効果を考慮した計算を行い、媒体の影響を検討した。

【結果・考察】 CF₃SO₃H、H₂O の単独吹き付けと同時吹き付けのスペクトルを Fig.1 に示す。CF₃SO₃H/H₂O/Ar のスペクトルにおいて、4000~2000 cm⁻¹ の領域では 3670 cm⁻¹、3638 cm⁻¹、3604 cm⁻¹ に新たなバンドが観測され、錯体を形成した H₂O の OH 伸縮振動と思われる。また 2515/2480 cm⁻¹ にも新たなバンドが観測され、こちらは錯形成した CF₃SO₃H の OH 伸縮振動バンドと帰属した。1700~1300 cm⁻¹ の領域では 1590 cm⁻¹

のバンドを錯体中の H_2O の OH 変角振動、 1327 cm^{-1} を錯体中の $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の SO_2 逆対称伸縮振動と帰属した。 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の領域では、 1200 cm^{-1} に錯体と思われる新たなバンドが観測された。以上の帰属は以下に示す量子化学計算にて得られた結果も参考にして行った。

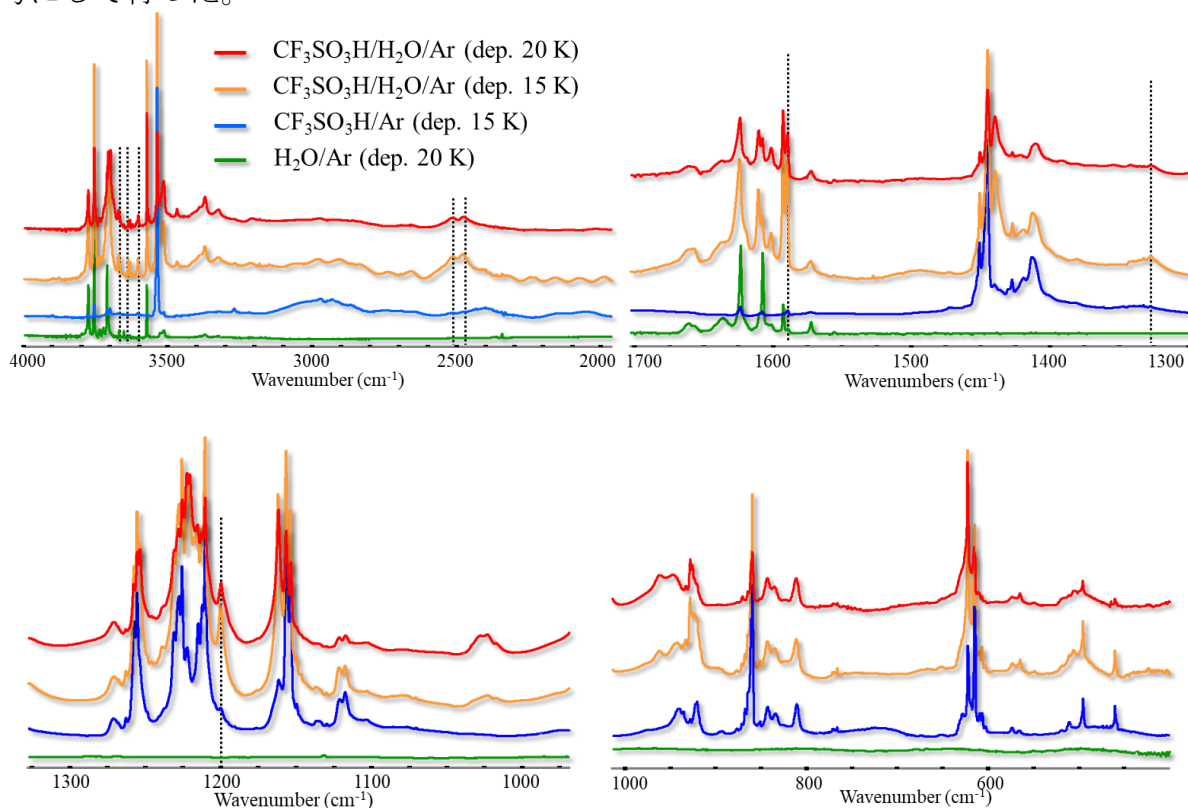


Fig.1 Arマトリックス単離FT-IRスペクトル

量子化学計算により $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ 1:1 水素結合錯体について構造最適化を行ったところ、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の H と H_2O の O が水素結合により相互作用する構造が得られた(Fig.2)。 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 錯体と比較して、プロトンが塩基側へ移動していることが分かった。また、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の O と H_2O の H の補助的な相互作用も認められた。調和振動数計算により求めた波数シフトと実測値との対応から Ar 中での 1:1 水素結合錯体の形成が示唆された。また、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ の OH 伸縮振動の波数シフトは計算値(-689.0 cm^{-1})より実測値($-1023.3/-1058.0\text{ cm}^{-1}$)が著しく大きかった。Table 1 に $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ と $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体の OH 伸縮振動の波数とそのシフトを IEFPCM 法による Ar 中での結果と併せて示す。真空中と比較して Ar 中では波数シフトが大きくなり、実測値に近づく結果となった。

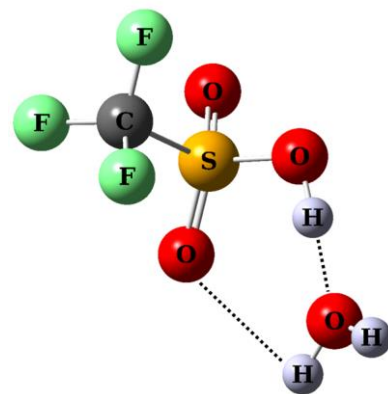


Fig.2 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ 1:1錯体の構造

Table 1 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ 錯体のOH伸縮振動の波数とシフト (B3LYP)

実測値 (Ar) (cm^{-1})		計算値 (真空中) (cm^{-1})		計算値 (Ar) (cm^{-1})	
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Complex ($\Delta\nu$)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Complex ($\Delta\nu$)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Complex ($\Delta\nu$)
3538.0	2514.7/2480.0 (-1023.3)/(-1058.0)	3762.9	3060.0 (-702.9)	3752.1	2983.0 (-769.1)