

低温マトリックス中における $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$ 錯体の振動スペクトル

¹岩手大理工, ²岩手大院工
○鈴木映一¹, 戸井口侑太², 八代仁¹

Vibrational spectra of the $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$ complex
in low-temperature matrices

○Eiichi Suzuki¹, Yuta Toiguchi², Hitoshi Yashiro¹
¹Faculty of Science and Engineering, Iwate University, Japan
²Graduate School of Engineering, Iwate University, Japan

【Abstract】 Superacid $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ vapor was co-deposited onto CsI cold plate (15 K) with excess Ar containing N_2 . FT-IR spectra of deposited matrices were recorded. Several absorptions due to the $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$ complex were determined by the comparison with the spectra in pure Ar and N_2 matrices. Optimized geometry of the 1:1 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{N}_2$ complex obtained from the quantum chemical calculation is the hydrogen-bonded complex where the OH group of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ coordinates along the N_2 molecular axis. The red-shift of OH stretching mode was *ca.* 70 cm^{-1} , which is rather large as a hydrogen-bonded complex with N_2 . Characteristics of the hydrogen-bonded complex of strong acid will be discussed from the electron density and molecular orbital points of view.

【序】 水素結合は化学の様々な分野で重要であり、水素結合錯体の構造と性質についても実験、理論の両面から多くの研究がなされている。近年では、低温マトリックス法により、硫酸とアミンおよび水を含む系でプロトン移動した強い水素結合錯体が捕捉された例[1]もある。我々は100%硫酸より強い超酸の一つであるトリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)と水分子が形成する強い水素結合錯体について昨年の分子科学討論会で報告した[2]。今回、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ が非常に弱いH受容体である N_2 とも水素結合錯体を形成することを確認したので、その低温マトリックス赤外スペクトルを報告し、電子密度と分子軌道の観点から相互作用の性質を議論する。

【実験および計算方法】 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は市販品をテフロングリースレスコック付ガラスサンプルに採取し、 $-20\text{ }^\circ\text{C}\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ に保持して真空ライン中で排気し精製した。サンプルをマトリックス用真空ラインに接続し、 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ で気化させた $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 蒸気をマトリックスガス(N_2/Ar)と混合して15 Kに冷却したCsI基板上に吹き付けた。基板温度を10 Kに下げ、Nicolet Magna 750を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。量子化学計算ではGaussian 09を使用し、基底関数に6-311++G(2d,2p)を用い、MP2およびDFT法で構造最適化と調和振動数計算を行った。得られた波動関数を使ってAIMAllプログラムによりQTAIM解析を行った。本研究の計算結果の一部は東北大学サイバーサイエンスセンター大規模科学計算システムを利用して得られた。

【結果と考察】 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{N}_2/\text{Ar}$ ($\text{N}_2/\text{Ar} = 1/400$)のマトリックス赤外スペクトルでは、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Ar}$ のスペクトルには見られないいくつかの新たな吸収が観測された。スペクトルの一部を純Arまたは N_2 中の結果とともにFig. 1に示す。O-H伸縮振動領域ではAr中で 3538 cm^{-1} に見られた $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ モノマー吸収の低波数側 3470 cm^{-1} にシャープなバンドが観測された。 N_2 マトリックス中ではより低波数に分裂して($3468, 3451\text{ cm}^{-1}$)現れブロード化していた。また、S-OH伸縮振動領域では、Ar中での

CF₃SO₃H モノマーの吸収 (860 cm⁻¹) より高波数シフトした 871 cm⁻¹ に明確なバンドが現れた. N₂ 中ではさらに高波数にシフトして分裂 (883, 886 cm⁻¹) していた. 一方, OSO 変角など他の領域では純 Ar 中でのピークとの差は小さく, 識別できないものもあった. 以上より CF₃SO₃H/N₂/Ar で新たに観測された吸収は CF₃SO₃H-N₂ 1:1 錯体のものであり, 相互作用は CF₃SO₃H の OH 基が関与する水素結合型と推測される. なお, 高濃度の N₂ (N₂/Ar = 1/50) を用いると, 純 Ar 中で見られた CF₃SO₃H モノマーのバンドはほとんど消失してしまい, 錯体を形成しやすいことがわかる.

量子化学計算で得られた CF₃SO₃H-N₂ 1:1 錯体の最適化構造は CF₃SO₃H の OH 基が N₂ の分子軸の方向から配位する水素結合型であり実験結果と対応する. DFT と MP2 では定性的にはほぼ同じ結果となった. **Fig. 2** に MP2 での最適化構造を示し, 以下の説明でも MP2 での値を用いる. ゼロ点振動補正後の安定化エネルギーは -13.4 kJmol⁻¹ であり N₂ との水素結合としてはかなり大きい. また, 錯体形成に伴う調和振動数の波数シフト $\Delta\nu$ は O-H 伸縮, S-OH 伸縮および SOH 変角振動で特に大きく, それぞれ -94.7, +15.6, +185.3 cm⁻¹ であった. 前二者の実測値は -68, +11 cm⁻¹ であり対応はよい.

CF₃SO₃H-N₂ 1:1 錯体の QTAIM 解析の結果 (分子グラフ) を **Fig. 3** に示す. OH 基と N 原子の間にも Bond Path (BP) と Bond Critical Point (BCP) が存在するのがわかる. H-N 間の BP はほぼ直線であり, BCP における電子密度とその Laplacian の値はそれぞれ 0.020, +0.070 である. これらは水二量体中の水素結合での値に匹敵し, CF₃SO₃H は N₂ との間でも弱くない水素結合を形成するといえる.

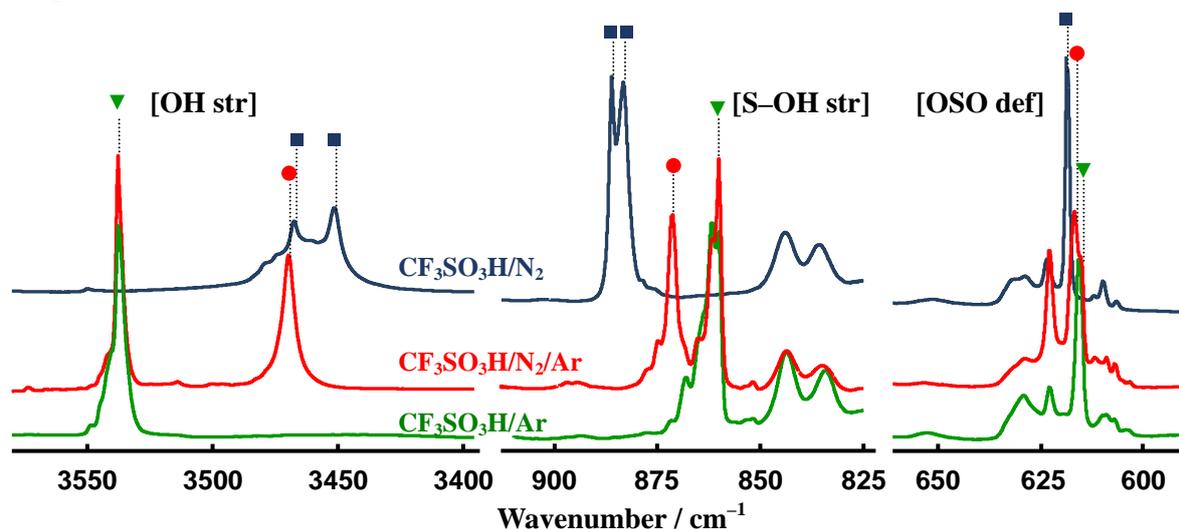


Fig. 1. FT-IR spectra of CF₃SO₃H in low-temperature matrices

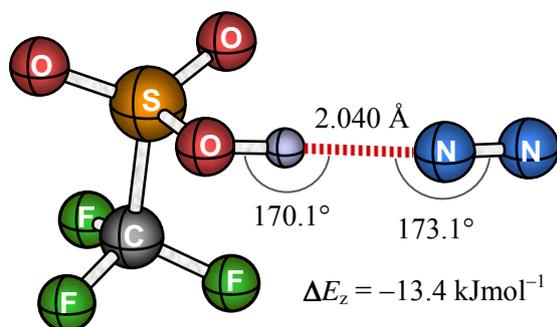


Fig. 2. Optimized geometry of CF₃SO₃H-N₂

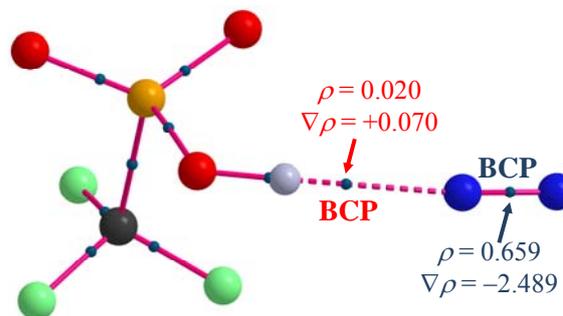


Fig. 3. QTAIM molecular graph of CF₃SO₃H-N₂

【参考文献】

- [1] M. Rozenberg and A. Loewenschuss, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 1104 (2014).
 [2] 戸井口, 八代, 鈴木, 第11回分子科学討論会, 3P054 (2017).