

イソプレンを含むH-- π 型水素結合錯体の赤外分光

産総研
○伊藤文之

Infrared spectroscopy of H-- π H-bond complex of isoprene

○Fumiyuki Ito
AIST, Tsukuba, Japan

【Abstract】 Infrared spectra of H-- π H-bond complexes of isoprene have been explored in noble gas matrices at cryogenic temperature. Absorption peaks of the isoprene-CH₃OH complex have been assigned and analyzed in comparison with DFT calculations.

【序】

我々は、貴ガスマトリックス中でのイソプレン[1]およびイソプレン-水錯体[2]の赤外スペクトルについて報告してきた。後者については、密度汎関数法による振動計算との比較から、錯体がH-O-H-- π 型の水素結合を含むことを結論した。 π 電子がプロトン受容体となる水素結合は珍しくなく、他のプロトン供与体についても同様な錯体の存在が期待されたため、種々のルイス酸とイソプレンの分子間相互作用について検討することにした。本研究ではその結果について発表する。

【方法 (実験・理論)】

ルイス酸として、ギ酸・メタノール・クロロフォルムを選び、脱気の後イソプレン及び貴ガスとの予混合気体を調製し冷却CsI基板に吹き付けることで、貴ガスマトリックスにおける分子錯体の生成を試みた。赤外吸収スペクトルの測定は、日本分光FT/IR-6100分光計を用い、分解能0.5cm⁻¹で行った。種々の条件での測定を重ね、メタノールの場合のみイソプレンとの分子錯体によると思われる吸収ピークを帰属することができた。図1にその一部を示す。

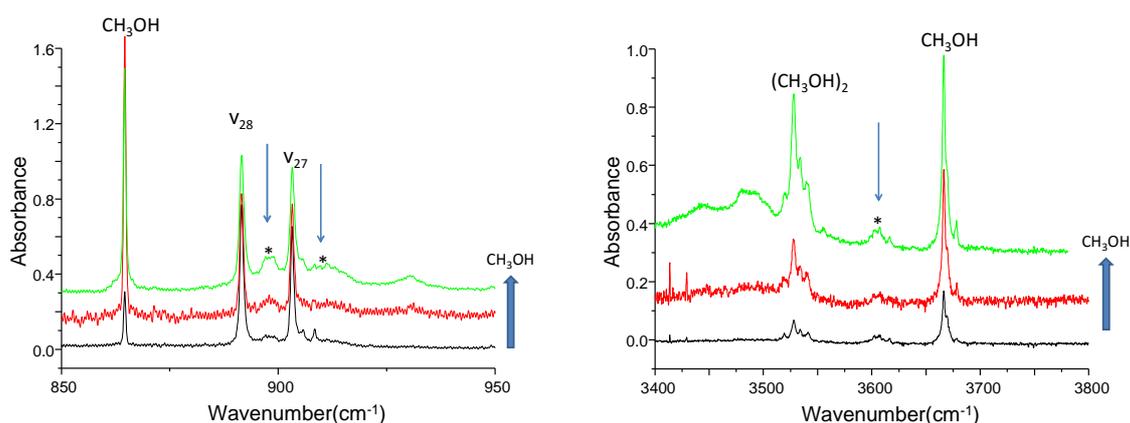
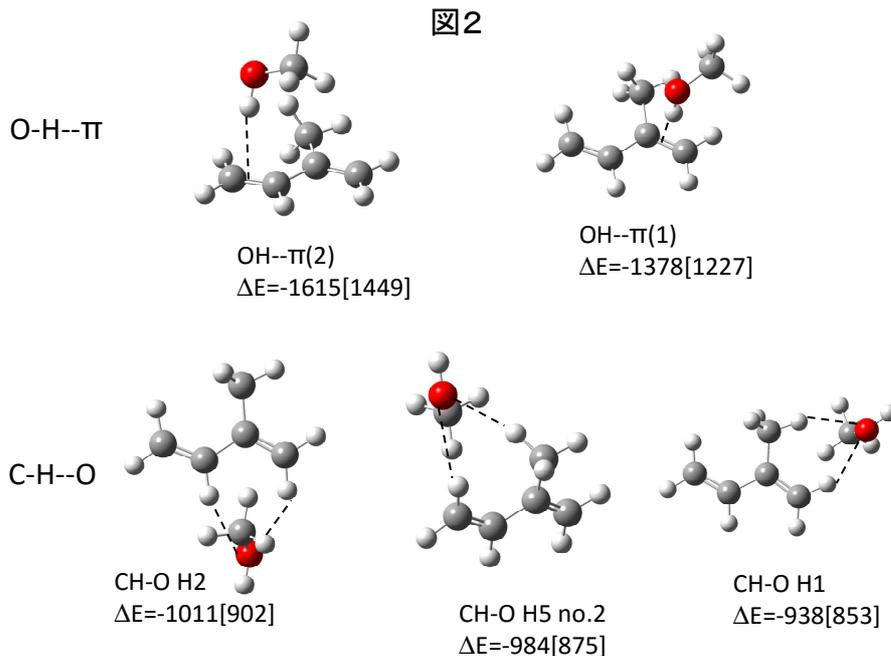


図 1

錯体による吸収ピークは重畳してブロードになっており、複数の異性体が存在することが示唆された。

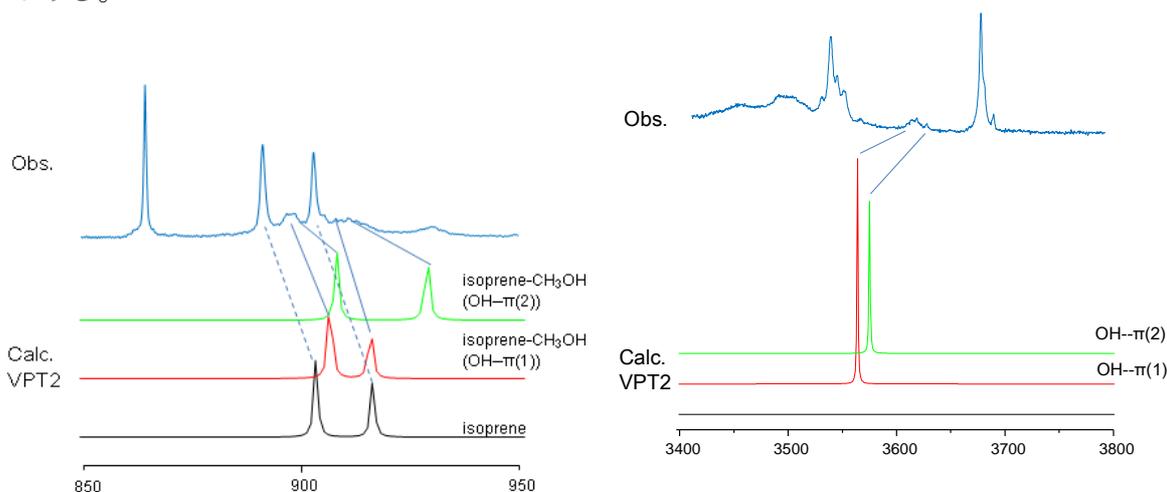


イソプレン- CH_3OH 錯体の構造に関する知見を得るため、密度汎関数法による構造最適化・振動計算を行った。 H_2O 錯体からの類推で仮定した 12 種の初期構造から、DCP-B3LYP/6-31+G(2d,2p) レベルで計算をスタートさせ、最終的に 7 個の異性体構造を得た。同様な計算を MP2/6-31+G(2d,2p) レベルの量

子化学計算で行ったところ、可能な異性体は 6 個にまで絞り込むことができた。5 個の安定異性体の構造をエネルギーの昇順に図 2 に示す。OH-- π (2) 錯体が最安定異性体であるが、 H_2O 錯体の場合と異なり OH-- π (1) 錯体も安定に存在しエネルギー差も比較的小さい。また、イソプレンの CH が CH_3OH の酸素原子に二座配位で水素結合する構造も不安定ながら存在することがわかる。イソプレン-水錯体の場合と比べ、energy landscape はより複雑である。

【結果・考察】

図 3 に、DCP-B3LYP/6-31+G(2d,2p) レベルでの非調和振動計算 (VPT2) の結果と実測の振動ピークの比較を示す。H-- π 型錯体の計算と実測のピーク位置は良い対応を示しているが、C-H--O 型異性体のピークの帰属については明瞭な結論が得られていない。今後、より確からしい帰属のために必要な実験・計算的手法について検討する予定である。



【参考文献】

- [1] F. Ito, JMS **348** (2018) 117.
- [2] F. Ito, JMS **341** (2017) 27.