

[テトラヒドロフラン/水]系で観測される

(C-H)のブルーシフトの原因:NBO法の応用

(福井大院・工) 水野 和子, 山村 卓矢

【はじめに】[非電解質有機化合物/水] 混合物の水の濃度を高くしていくと、赤外とラマンで観測されるC-H伸縮振動バンドのブルーシフトと、赤外吸収スペクトルでは吸収強度の減少が見られる。極性溶媒である水との溶媒和から単純に予想されるのはレッドシフトであるから、予想とは逆のこの現象は古くからその原因についての研究が報告されてきた。2006年に Katsumoto 等は 2-プトキシエタノールについての赤外とMO法による計算から、エーテル酸素と水の水素結合がエーテル酸素に隣接するメチレン基のC-H伸縮振動バンドのブルーシフトの原因になっていることを報告した。¹ 私たちは以前からこの問題に興味を持ち、アセトン、ジメチルスルホキシド、*ter*-ブチルアルコール、1,4-ジオキサンの場合について、赤外とNMR法による研究を報告してきた。²

有機化合物が水と混合するためには、酸素や窒素などを含む極性基の導入が不可欠である。私たちが用いてきた有機化合物にも、C=O, S=O, OH, -O- の極性基が含まれている。極性基の導入によって、導入以前の炭化水素中のC-H基に比べて、極性基に隣接するC-H基には2つのおおきな変化が生じる。エーテル酸素を例にとると、その一つは酸素のおおきな電気陰性をもたらす分子内の分極である。もう一つは、酸素の非共有電子対と隣接するC-H基との立体電子効果である。極性基がもたらすこれらの効果は、有機化合物が水と混合して、極性基が水分子と水素結合することによって、別の変化を受けると予想できる。C-H伸縮振動バンドのブルーシフトがこれに対応すると予想することができる。

これに加えて私たちは、水分子が通常の水素結合、H-O-H...X(Xは電気陰性の原子、あるいは水の酸素)を形成してさらに、酸素の非共有電子対が C-H...OH₂ で表される弱い水素結合を形成して C-H...O(H)-H...X で表されるような二官能基的な水素結合を形成するのではないかと考えてきた。⁵ 弱い水素結合 C-H...O ではC-H伸縮振動バンドのブルーシフトが生じるので、有機化合物の水溶液で見られるブルーシフトにはこの効果がふくまれることも予想できる。

このような考察から、本研究では [テトラヒドロフラン(THF)/水] について実験とDFT法による計算を行い、ブルーシフトの原因を明らかにすることを目的とした。極性基に隣接するCH₂基と残りのCH₂基の2種類のCH₂基を含むので、THFは本研究の目的に合っている。

【実験と計算】FTIR法によるC-H伸縮振動(以後、 $\nu(\text{C-H})$)バンドは水の吸収バンドと重なるために、水の代わりに重水を用いて、全濃度領域で、フッ化カルシウム窓板の液体セルに入れて測定した。水プロトンのケミカルシフトの測定から、[非電解質有機化合物/水] 混合物の水の水素結合の強さが濃度に依存することをこれまでに測定してきたので、[THF/水] についても測定した。

DFT法による計算はGaussian 社の g03 を用いて、B3LYP関数を、基底関数には6-311++G**を用いた。会合体のためのBSSE 補正に Counterpoise 法を用いた。

【結果と解析】THFと重水の2成分混合物の $\nu(\text{C-H})$ スペクトルをFig.1に示す. 純粋な液体THFのC-H伸縮振動はピークが重なっている. 低波数側の $\text{C}(2)\text{H}_2$ と $\text{C}(5)\text{H}_2$ 対称伸縮振動バンド(2857.0cm^{-1} , 2872.9cm^{-1})が低い重水濃度でブルーシフトをはじめ

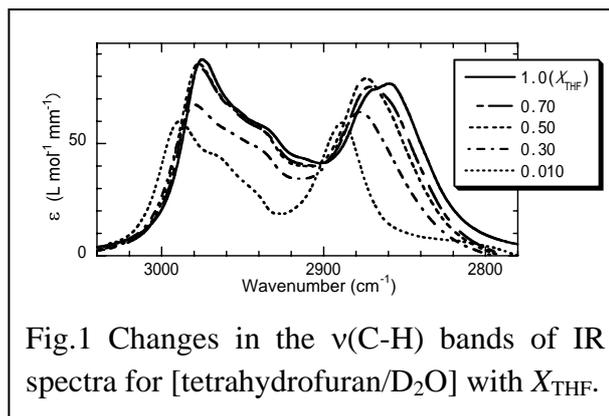
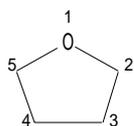


Fig.1 Changes in the $\nu(\text{C-H})$ bands of IR spectra for [tetrahydrofuran/ D_2O] with X_{THF} .

る. これらに対応する $\text{C}(3)\text{H}_2$ と $\text{C}(4)\text{H}_2$ 対称伸縮振動バンド(2933.2cm^{-1})はショルダーとして観測される. Fig.1に示すように, 後者は $X_{\text{THF}} \approx 0.5$ までほとんどシフトしない. 高波数側のピークである $\text{C}(3)\text{H}_2, \text{C}(4)\text{H}_2$ 反対称伸縮振動バンドも $X_{\text{THF}} \approx 0.3$ 付近でブルーシフトを始める.

エーテル酸素に近い $\text{C}(2)\text{H}_2$ と $\text{C}(5)\text{H}_2$ が $X_{\text{THF}} \approx 0.5$ までは優先的にブルーシフトし, さらに重水が増えると $\text{C}(3)\text{H}_2, \text{C}(4)\text{H}_2$ がブルーシフトするというFig.1に示したスペクトルの濃度による変化は, THFの周りの水分子が一樣な溶媒和をしているのではないこと, すなわちある固有の構造を持った, 「水分子との会合体」を形成することを示す. ここには示さないが, C-O-Cの結合に由来するC-O伸縮振動バンドも, 重水の増加につれて $X_{\text{THF}} = 0.010$ までに 30cm^{-1} レッドシフトする. このことをあわせて考えると, 水とエーテル酸素とが水素結合した複合体が形成され, その複合体の分子組成と構造が重水の濃度に依存して変化すると考えることができる. このような複合体の形成を予想することは, 溶媒による一樣な溶媒和という概念とはまったくことなる. このような新たな概念を支持する1つの実験的な証拠は, Bowron 等による[THF/水]系の中性子散乱の実験結果である. 彼らは純粋な液体のTHFについて測定を行い, 純粋な液体THFにおいては, THFがお互いにT字の形に配列した一種の構造を持っていることを示した.³

本研究では純粋な液体のTHFのスペクトルをシミュレートするためのモデル化合物が必要であるので, Bowron 等が報告した分子間距離を持つT字型配列のダイマーをこれに充て, 構造最適化して, 振動解析から, 赤外吸収スペクトルを得た. THFと水との複合体としてTHF/水=2/1, 1/1, 1/2 の組成をもついくつかの複合体について構造最適化, 振動解析, 赤外吸収スペクトルの獲得を行い, 実験で得られた濃度変化に対応するスペクトル変化が得られた.

Natural Bond Orbital 法による解析から, $\text{C}(2)\text{H}_2$ と $\text{C}(5)\text{H}_2$, $\text{C}(3)\text{H}_2$ と $\text{C}(4)\text{H}_2$ のC-Hについて, 分子内と分子間の相互作用について調べた. 振動解析とNBO解析の結果,

- 1) $\text{C}(2)\text{H}_2$ と $\text{C}(5)\text{H}_2$ のブルーシフト; エーテル酸素の非共有電子対とCH基とが分子内で相互作用していること, 水とエーテル酸素との水素結合がこの相互作用を減ずる効果をもたらすことがブルーシフトの原因であることがわかった. 一方,
- 2) $X_{\text{THF}} < 0.3$ で見られる $\text{C}(3)\text{H}_2$ と $\text{C}(4)\text{H}_2$ のブルーシフト: $\text{C-H}\cdots\text{O}(\text{H})\text{H}\cdots\text{O}(\text{H})\text{H}\cdots\text{O}$ (1)くで示される, 水分子による二官能的な水素結合の形成が関係していることがわかった. これらのついて報告する.

文献:

1. Katsmoto, U. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 9278.
2. Mizuno, K., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *17*, 3972.
3. Bowron, D. T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5119.