

4D11

孤立重水素化ラベルされたメタノールの CD 伸縮バンドの波数シフトと水素結合状態の相関

(広島大院・理) ○下赤 卓史, 勝本 之晶

【序論】アルコールは水素結合性の分子であり、振動スペクトルからその分子間相互作用の情報を引き出す試みが数多く行われてきた。Onoriらは、アルコール/水溶液のCH伸縮バンド(ν_{CH})の濃度低下に伴う高波数シフトがその水和構造の変化と関連があることを示した^[1]。しかし、 ν_{CH} バンドの帰属は ν_{CH} モード間のカップリングや他の振動モードの倍音・結合音のために非常に困難である。そこで、本研究ではメタノールのメチル基の水素原子の一つを重水素で置換した CH_2DOH を合成し、CD伸縮バンド(ν_{CD})の解析を行った。極低温Arマトリックス中および水溶液中において CH_2DOH の赤外スペクトルを測定し、量子化学シミュレーションとの比較から、 ν_{CD} バンドの波数位置と水素結合パターンとの相関を調べた。

【実験】 CH_2DOH をArで1:2000に希釈し、15 Kまで冷却したCsI基板に吹き付け、マトリックス試料を作成した。マトリックス単離赤外スペクトルの測定には、JASCO FT/IR-615(検出器: MCT)を用いた。また、メタノール(MeOH)のモル分率 $x_{\text{MeOH}} = 1.0 \sim 0.2$ の水溶液において、 ν_{CD} バンドの濃度依存性を調べた。測定は透過法(窓材: CaF_2)にて行い、セルの温度は303 Kである。溶液の赤外スペクトルは、BRUKER FT/IR IFS 66 V/S(検出器: DTGS)を用いた。量子化学計算は、Gaussian03を用い、密度汎関数法(B3LYP/6-31++G(d,p))で、メタノールクラスタの構造最適化および基準振動解析を行った。得られた振動数はスケール因子0.974を用いて、実験値と比較した。

【結果と考察】Fig. 1に、極低温マトリックス中における CH_2DOH の ν_{CD} 領域の赤外スペクトル、および同位体置換を行ったメタノール単量体の計算結果を示す。振動数計算は、CO結合軸周りにおいて、OH結合に対してtrans位およびgauche位に重水素原子が位置する2種について行った。また、Fig. 1には比較のために CH_3OH のマトリックス単離赤外スペクトルも併せて示してある。 CH_2DOH では、 2165 cm^{-1} および 2235 cm^{-1} にバンドが2本現れ、計算結果との比較から前者が単量体のgaucheコンホマー、後者がtransコンホマーのバンドと帰属した。これらの結果から、transコンホマーの ν_{CD} バンドの波数位置は、gaucheコンホマーと比較して 70 cm^{-1} 程高波数に位置することが分かった。

水素結合形成による振動バンドのシフトを解析するためには、水素結合の協同性を考慮する必要がある。そこで我々は、donor分子(D)とaccepter分子(A)間の水素結合の強度の指標をDA二量体周りの水素結合パターンによって分類し、 $d'a'DAd'a''$ という表記を提案した^[2]。ここで d 、 a はDおよびAにプロトンを供与(d)、または受容(a)している分子の数である。その $d'a'DAd'a''$ 表記と水素結合パターン分類の例をFig. 2に示す。Fig. 3に単量体から四量体についての、9種のメタノールクラスタで得られた ν_{CD} バンドの波数を示

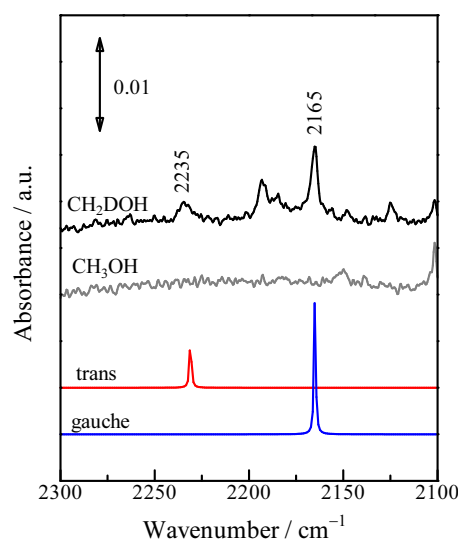


Fig. 1. Infrared spectra of CH_2DOH and CH_3OH in the Ar matrix at 15K, together with the calculated spectra for trans and gauche monomer of CH_2DOH .

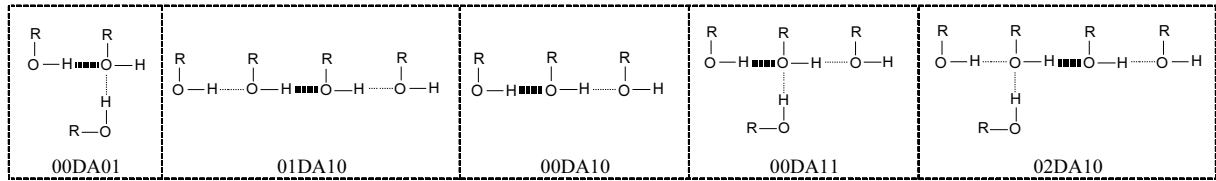


Fig. 2. Examples for the hydrogen-bonds patterns of alcohol clusters and the definitions of $d'a'ADd''a''$.

す。 ν_{CD} バンドは、各単量体が有するOH基に対する回転異性で区別した。メタノールが水素結合を形成した際も、単量体と同様に *trans* コンホマーの ν_{CD} バンドが *gauche* コンホマーのそれより 40 cm^{-1} 以上高波数に現れた。*gauche* コンホマーの波数シフトに着目すると、プロトン供与した場合に低波数シフト、プロトン受容した場合に高波数シフトすることが分かった。また、クラスタ中でプロトン供与のみに関与している(00DA $d''a''$) *gauche* コンホマーの ν_{CD} のバンド($\nu_{CD}(00DA)$)が 2150 cm^{-1} 付近に特異的に現れることが分かった。

Fig. 4 にモル分率 $x_{\text{MeOH}} = 1.0 \sim 0.2$ メタノール/水溶液の ν_{CD} バンドの濃度依存性を示す。 $x_{\text{MeOH}} = 1.0$ のバンドの二次微分の結果と Fig. 3 の計算結果も併せて示した。二次微分と計算結果との比較から、 2148 cm^{-1} および 2176 cm^{-1} のバンドが *gauche* コンホマーのバンドであり、前者は $\nu_{CD}(00DA)$ に帰属される。Fig. 4 から分かるように、メタノールの濃度低下に伴い 2148 cm^{-1} のバンド強度は減少し、 $x_{\text{MeOH}} = 0.2$ においては非常に弱くなった。これは、メタノールのみ水素結合ネットワークに水が入り込んだために、00DA $d''a''$ の水素結合パターンが減少したことを意味する。本研究により、メタノールの水溶液中における濃度低下に伴う ν_{CH} バンドの高波数シフトは、水素結合パターンの変化によるものであることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] G. Onori et al, *J. mol. Liquids.*, **69**, 161-181(1996)
- [2] K. Ohno et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3005-3014(2005)

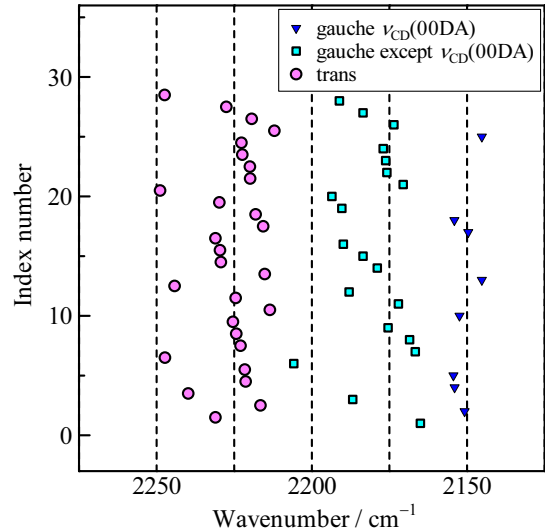


Fig. 3. The ν_{CD} wavenumbers 9 methanol clusters calculated at the B3LYP/6-31++G(d, p) level.

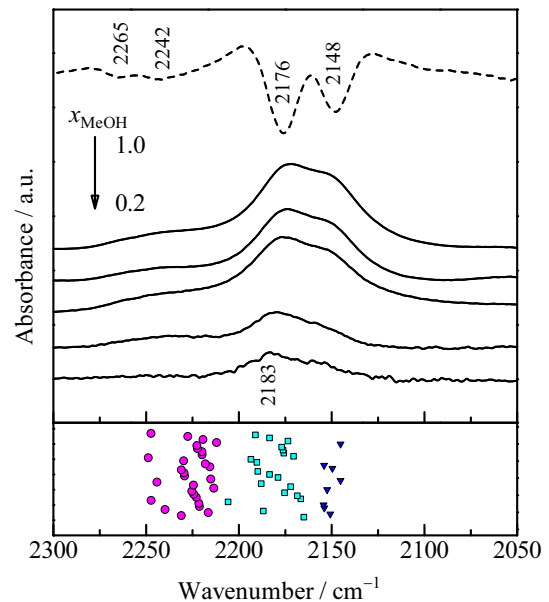


Fig. 4. (Top) Concentration dependence of the ν_{CD} bands of CH_2DOH in methanol / water mixture. (Bottom) Relationship between the hydrogen-bonding patterns and the wavenumber of the calculated ν_{CD} band.