

## 水素結合パターンと強度の相関関係を用いた 液体メタノールのネットワーク構造の研究

(広島大院・理) ○下赤 卓史, 大野 啓一, 勝本 之晶

【序論】アルコールは水素結合性の分子であり、液体状態においてネットワーク構造を形成していると考えられている。これまで、アルコールの水素結合状態を研究するため、振動スペクトルから分子間相互作用の情報を引き出す試みが行われてきた。その結果、水素結合性分子の振動バンド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ことが明らかとなっている<sup>[1]</sup>。我々は、水やアルコールにおける水素供与体(D)と水素受容体(A)間の水素結合強度は、これらDA二分子周りの水素結合パターンによって予測できると考え、 $d_D a_D D A d_A a_A$  (ここで、 $d$ および $a$ はそれぞれDAに対する水素供与、受容数)と表記して分類することを提案した<sup>[2]</sup>。この方法においては、DA間の水素結合強度の指標として強度因子 $M_{OH} = -d_D + a_D + d_A - a_A$ を用いる。したがって、アルコールの水素結合パターンは、Free(DA間に結合なし)、 $M_{OH} = -1, 0, 1, 2, 3$ の6種類に分けられる。水素結合パターンと $d_D a_D D A d_A a_A$ 表記の例をFigure 1に示す。量子化学計算の結果によれば、このパターン表記と $M_{OH}$ によって液体アルコールのOH伸縮バンドを解析できる可能性がある。しかしながら、 $M_{OH}$ と水素結合エネルギーの関係については未だ推論の域を出ていない。本研究では、メタノールクラスタの量子化学計算から水素結合エネルギーを見積もり、クラスタ内の水素結合パターンの分類を行った後、重回帰分析によって水素結合パターンと結合エネルギーの関係を定量的に調べた。また、実際の赤外バンドをこの方法によって解析し、液体メタノール中にどのような水素結合パターンが存在するかを考察した。

【実験】量子化学計算には、Gaussian 03 プログラムを用いた。密度汎関数法(B3LYP/6-311++G\*\*)により、単量体から七量体計 19 種類の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。得られた基準振動の波数値 $\nu_{\text{harm}}$ は式 $\nu_{OH} = \nu_{\text{harm}}(1.2155 - 0.00007 \nu_{\text{harm}})$ を用いてスケーリングし、実測のバンドと比較した。クラスタの水素結合エネルギー $\Delta E_{\text{hb}}$ は以下のようにして見積もった。

$$\Delta E_{\text{hb}} = nE(\text{monomer}) - E(n\text{-mer}) \quad (1)$$

ここで、 $E(\text{monomer})$ ,  $E(n\text{-mer})$ は単量体および $n$ 量体の全エネルギーである。赤外スペクトルは、モル分率 0.01 の $\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{OD}$ 溶液を調製し BRUKER FT/IR IFS 66 V/S(検出器: DTGS)を用いて、透過法(窓材:  $\text{CaF}_2$ )で測定した。セルの温度は自作のペルチェ駆動型温度コントローラにより制御した。

【結果と考察】Figure 2(a)に、基準振動解析により得られた $\nu_{OH}$ を、OH結合距離 $r_{OH}$ に対してプロットした結果を示す。同じ $M_{OH}$ に帰属される $\nu_{OH}$ は類似の値を持ち、 $M_{OH}$ の増加に伴い低波数にシフトすることがわかった。ここで、 $M_{OH}$ に帰属される水素結合の結合エネルギーを $\Delta E(M_{OH})$ とし、 $\Delta E_{\text{hb}}$ は $\Delta E(M_{OH})$ の総和であると仮定する。

$$\Delta E_{\text{hb}} = \sum_{M_{OH}=-1}^3 n_{M_{OH}} \Delta E(M_{OH}) \quad (2)$$

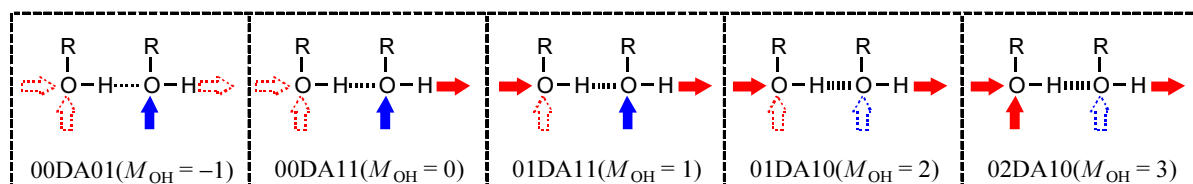


Figure 1. Schematic image of the hydrogen-bonding patterns for monohydric alcohols and the definitions of  $d_D a_D D A d_A a_A (M_{OH})$ .

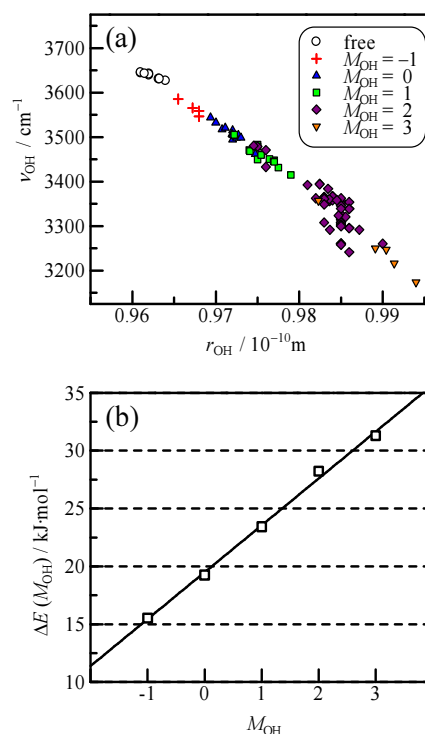
$\Delta E_{hb}$  は量子化学計算から(1)式を用いて求めた値であり,  $n_{M_{OH}}$  はクラスタ中において  $M_{OH}$  に帰属される水素結合の数である。(2)式の関係を用い, 重回帰分析により  $\Delta E(M_{OH})$  ( $-1 < M_{OH} < 3$ ) の値を決定した。得られた  $\Delta E(M_{OH})$  を  $M_{OH}$  に対してプロットした結果を Figure 2(b) に示す。 $M_{OH}$  の増加に伴い結合エネルギーが増加することが確かめられ, その関係は線形であった。これまでアルコールの水素結合エネルギーは最大  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  程度であることを示した報告が複数あるが<sup>[3]</sup>, 本結果においても類似の値が得られた。これは, 二分子周りの水素結合パターンを考慮に入れると, 液体中のメタノールの水素結合強度を大まかに再現できることを支持する結果と考えられる。

Figure 3(a) に 298 K, 308 K, 328 K における液体メタノールの OH 伸縮バンド, およびその波形分離の結果を示す。OH 伸縮バンドは 4 つの孤立波形によって再現され, Figure 2(a) との比較より高波数側から  $M_{OH} = 0, 1, 2, 3$  のバンドと帰属される。相対強度は  $M_{OH} = 2$  のバンドが 4 つのバンドの中で最も大きい。また, Figure 3(b) に波形分離によって得られた各バンドの面積強度比を, 温度に対してプロットした結果を示した。昇温過程において,  $M_{OH} = 2$  ( $3345 \text{ cm}^{-1}$ ) の面積強度が減少し  $M_{OH} = 1$  ( $3465 \text{ cm}^{-1}$ ) の強度は増加した。

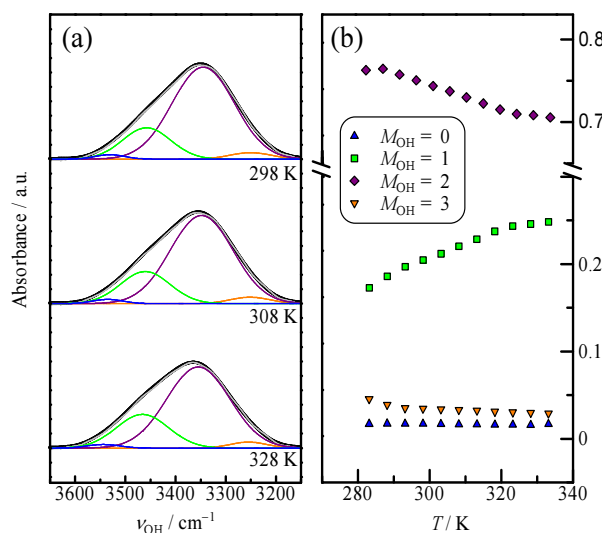
Jorgensen は, モンテカルロ法によるシミュレーションから, 液体メタノール中には鎖状の二配位型水素結合が多く存在することを報告している<sup>[4]</sup>。二配位型水素結合は 01DA10 パターンに属し(Figure 1 参照), OH 伸縮領域において  $M_{OH} = 2$  のバンド強度を与える。したがって, Figure 3 の結果は, 液体メタノール中において鎖状の水素結合パターンが多く存在し, 温度上昇によってそのパターンが減少するというこれまでの知見と一致する。また, 昇温過程で増加する  $M_{OH} = 1$  のバンドは分岐(01DA11)や末端(00DA10)の水素結合パターンに起因する。したがって, 液体メタノール中においては, 昇温過程において鎖状構造が解離し, 分岐や末端のパターンが増加することが示唆された。この変化は, 熱により強い水素結合 ( $M_{OH} = 2$ ) が解離し, 弱い水素結合 ( $M_{OH} = 1$ ) を形成したことに対応する。

## References

- [1] H. Torii, et al., *Spectrochim. Acta.* 2000, **A56**, 137.
- [2] K. Ohno, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, **7**, 3005.
- [3] 例えば F. C. Hagemeister, et al., *J. Phys. Chem. A.* 1998, **102**, 82.
- [4] W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 341.



**Figure 2.** (a) Relationship between  $\nu_{OH}$  and  $r_{OH}$  for methanol clusters. (b)  $\Delta E(M_{OH})$  plotted against the  $M_{OH}$  index.



**Figure 3.** (a) The  $\nu_{OH}$  envelopes of methanol measured in the pure liquid at 298, 308, 328 K and their curve fitting results. (b) Temperature dependence of the normalized integral intensities for the  $\nu_{OH}$  bands of methanol in the pure liquid estimated by curve fitting.