

1D17

赤外分光法, 時間領域テラヘルツ分光法, DFT 法を用いた,  
「弱い水素結合 :  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ 」の形成による  
プロピオンアルデヒド, ジメチルスルホキシドの自己会合

(福井大院・工<sup>1</sup>, 福井大・遠赤セ<sup>2</sup>)水野 和子<sup>1</sup>, 菊地 巧也<sup>1</sup>,  
村上 公祐介<sup>2</sup>, 永岡 一<sup>2</sup>, 青池 祐樹<sup>2</sup>, 山本 晃司<sup>2</sup>, 谷 正彦<sup>2</sup>, 福井 一俊<sup>2</sup>

Self-association of propionaldehyde and dimethyl sulfoxide  
through “weak hydrogen bond:  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ”

probed by IR and THz-TD spectroscopies and DFT calculations

(Grad. Scho. of Engi.<sup>1</sup> and Far IR Res. Cent.<sup>2</sup>, Univ. of Fukui) Mizuno, K.<sup>1</sup>, Kikuchi, T.<sup>1</sup>,  
Murakami, K.<sup>2</sup>, Aoike, Y.<sup>2</sup>, Nagaoka, H.<sup>2</sup>, Fukui, K.<sup>2</sup>, Yamamoto, K.<sup>2</sup>, and Tani, M.<sup>2</sup>

【はじめに】 昨年の7月に IUPAC Physical and Biophysical Chemistry Division から, ” IUPAC Recommendations 2011” の一つとして「水素結合の定義」が提出された.<sup>1</sup>その定義では, 「水素結合のドナーとしての分子・分子団  $\text{X-H}$ において,  $\text{X}$ が水素よりもより電気陰性度が高い場合」とし, 「アクセプターは  $\text{H}$  とのあいだに結合形成の証拠がある原子・原子団」とされて制限が明記されていない. この定義に従うと,  $\text{C-H}\cdots\text{O/N}$ ,  $\text{O/N-H}\cdots\pi$ などの「弱い水素結合」が水素結合であると, 言わば公式に認められたことになる. 「結合形成の実験的な証拠」として最もよく用いられてきた赤外およびラマン分光法において, 「強い」あるいは「中程度の水素結合」では  $\text{X-H}$  伸縮振動バンドの振動数が水素結合形成によってレッドシフトしてかつ吸収強度が増加するのに対して, 「弱い水素結合」ではブルーシフトして強度が弱くなる. このような極端な違いが,  $\text{C-H}\cdots\text{O/N}$ ,  $\text{O/N-H}\cdots\pi$ などを水素結合と分類することに長い時間が必要だった理由と言える.

これまで、従来の遠赤外分光法によって、THz (FIR) 領域で観測されてきた液体試料の分子間水素結合は、水 ( $\text{O-H}\cdots\text{OH}_2$ ) やカルボン酸会合体 ( $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ ) 等の「中程度の水素結合」であった. 本研究では、THz-TD分光法によって分子間振動モードの吸収バンドを観測することで水素結合そのものを測定の対象とし、赤外分光法と量子力学的な計算を併用して「弱い水素結合形成の実験的な証拠」を得ることを目的とした. 測定に用いた系は、I) プロピオンアルデヒド ( $\text{Et-CHO}$ ) と、プロピオン酸 ( $\text{Et-COOH}$ ) のシクロヘキサン溶液、および、II) ジメチルスルホキシドのシクロヘキサン溶液で、自己会合の際に形成される分子間水素結合の観測を試みた.

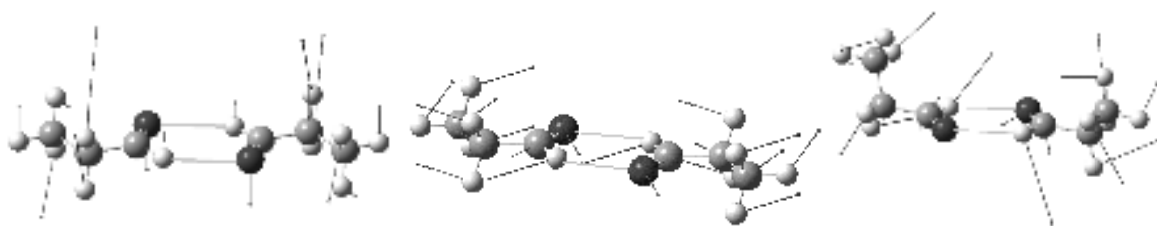
【実験】 THz-TDスペクトルは、フェムト秒パルスファイバーレーザー (FS-100, IMRA、出力: 20 mW, ダイポール型光伝導アンテナ素子を用いた先端赤外社のテラヘルツ時間領域分光装置 (福井大学特別モデル) を用いて、測定波長領域を  $5 \sim 80\text{cm}^{-1}$  で、厚さ 3mm のシリコン板で自作した液体セル (光路長 0.2, 0.5, 1.0, 10.0, 20.0mm) 中で測定した. データの取得と解析を自作のプログラムで行った.<sup>2</sup>

【結果と解析】 アルデヒド基の  $\text{C-H}$  は最も早くから赤外分光法による弱い水素結

合 $C-H\cdots O=C$  の測定・報告がなされてきた。私達も 四塩化炭素溶液中で Et-CHO の濃度を変化させて IRスペクトルを測定してきた。<sup>3</sup> その結果、濃度の増加につれて、 $\nu(C-H)$ 伸縮振動バンドはブルーシフトと吸収強度の減少を示すのに対して、エチル基部分のスペクトルには大きな変化がみられず、 $\nu(C=O)$ バンドのレッドシフトが観測された。これらのスペクトル変化は、 $C-H\cdots O=C$ の形成を実験的に支持した。本研究では、溶解性の高い、したがって、溶媒との相互作用の大きい四塩化炭素のかわりに、溶解度は低い溶媒との相互作用がもたらすスペクトルへの効果を小さくできるシクロヘキサンを溶媒として、低濃度での測定を試みた。さらに、対応するカルボン酸であるEt-COOHが形成する $O-H\cdots O=C$ についても実験と計算をして、比較した。

DFT(B3LYP 6-311++(G(d,p)))法による配座探索と構造最適化の結果、炭素鎖の軸に対してCHO基が平行と垂直なモノマーが存在することから、安定なダイマー a, b が存在する。測定波長領域で観測される振動モードは Fig. 1 の3つであることが計算結果として得られた。アルデヒド二量体の $C-H\cdots O$ 水素結合はTHz 領域でも特にエネルギーが低い低波数側の $3cm^{-1}\sim 70cm^{-1}$  の範囲に分子間振動に対応する吸収があるという計算結果を得たことになる。さらに、シクロヘキサン溶液中での濃度増加に対して、四塩化炭素溶液中と同様に  $\nu(C-H)$ の高波数シフトと吸収強度の減少、 $\nu(C=O)$  の低波数シフトが観測されて、 $C-H\cdots O=C$  形成の実験的な支持を得たうえで、THz-TD分光法による測定を試みた。

THz-TD分光法による測定はまず、Et-COOH のシクロヘキサン溶液について試み、すでに報告されているFar-IR分光法によって得られたスペクトルと同じ波数領域にEt-COOHダイマー中の  $O-H\cdots O=C$  分子間水素結合モードの吸収バンドを得た。これはまた、計算の結果とも良く対応した。次に、Et-CHOのシクロヘキサン溶液についての測定を行い、Fig. 1に示した波数に対応した領域で、濃度の増加に応じて吸収強度が強くなるバンドを観測できた。以上の結果から、THz-TDS法による、Et-CHOダイマー中の弱い分子間水素結合  $C-H\cdots O=C$  を観測できたと結論した。



a-1-out of plane-Tw;33 $cm^{-1}$     a-2-in plane-antisym-St;42 $cm^{-1}$     b-out of plane-antisym-St;55 $cm^{-1}$

Fig.1 Inter-molecular vibration modes of propionaldehyde dimers to be observable in the range of 5~80 $cm^{-1}$ .

DMSO のシクロヘキサン溶液についても実験と計算から得た結果を報告する。

【参考文献】

1. Arunan, E. *et al.*, *Pure Appl. Chem.* 2011, 83(8), 1637, 1619
2. Yamamoto, K.; Tani, M.; Hangyo, M., *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 485
3. IR による  $CH\cdots O$  水素結合の研究：プロピオンアルデヒドの分子内及び分子間相互作用，小形寛、水野和子，分子構造総合討論会 2002，2P073.