

3P023

液相で会合体構造をとる1-Phenyl-1-cyclohexanolの¹H NMRによる研究

(筑波大 数物¹, 物材機構 WPI-MANA²) 長友重紀¹, 延平恩¹, 山村泰久¹, 隅田真人², 齋藤一弥¹

¹H NMR Study on Hydrogen-Bonded Oligomers in Associating Liquid, 1-Phenyl-1-cyclohexanol

(Univ. of Tsukuba¹, NIMS WPI-MANA²) Shigenori Nagatomo¹, Megumi Nobuhira¹, Yasuhisa Yamamura¹, Masato Sumita², Kazuya Saito¹

【序】液相中の分子会合体は水素結合中に広く存在し[1], その物性決定に重要な役割を果たすと考えられている. 本研究では, 以前[2], 液相で閉じた四量体を形成することを報告した1-phenyl-1-cyclohexanol(1P1C)液体 (Figure 1) に関して, NMR測定と量子化学計算から液相におけるオリゴマーの挙動を調べた. 1P1Cの水酸基の¹H NMR化学シフトは水素結合の状態を反映してさまざまな値をとることが予想される. 一方, 量子化学計算より, さまざまなオリゴマーの最安定状態の電子状態が計算され, その結果に基づいて1P1Cの水酸基の¹Hの化学シフトが計算される. 両者の比較から実測の1P1Cの水酸基の¹H NMR化学シフトに対応するオリゴマーを予想し, それぞれの化学シフト強度の温度依存性から, 各温度に対するオリゴマーの存在比を決定した.

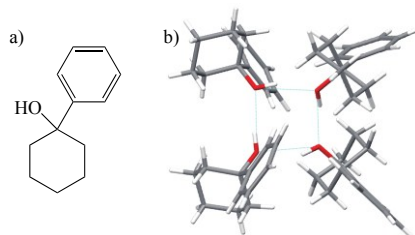


Figure 1. Structures of molecule (a) and tetramer found in crystal (b) [3] of 1-phenyl-1-cyclohexanol (1P1C).

【実験】Bruker社のAvance600フーリエ変換NMRを用いて334 - 369 Kの範囲で測定した. 1P1Cは300 K, 真空にして昇華法により精製を行い, 粉末白色試料を直径5 mmガラスセルに入れ融解して測定した. 量子化学計算は単量体, 二量体, 閉じた三量体, (閉じた) 四量体に対してGaussian 09 package を用いてDFT/B3LYP/6-31G* levelで実行した. なお, 1P1Cの水素結合形成に際してO-H...Oが形成する面に対してフェニル基が「上」側, 「下」側にあるかで二量体, 三量体, 四量体のエネルギーが変わるのでそれらを「U」, 「D」と表記し, それぞれの構造に対する水酸基の化学シフト値を計算した.

【結果】1P1Cの349 Kでの¹H NMRスペクトルをFigure 2に示す. フェニル基, メチレン基と離れて水酸基のシグナルが2.7ppmに観測されている. 1P1Cの水酸基の334 K - 369 K における化学シフトをFigure 3に示す. 温度上昇につれて水酸基に由来するプロトンシグナルが高磁場シフトし, シグナルの形が変化している. 後述するが, これは水素結合状態が異なる種々のオリゴマーの存在数が温度上昇につれて変化していることを示す. この水酸基のシグナルに対して, 3, 4のローレンツ関数を仮定してフィッティングを行った.

一方, 量子化学計算による水酸基の化学シフトの値をTable 1に示す. 多量体ではU, Dの違いにより水素結合を形成する水酸基の化学シフト値に違いがある. これは, かさ高いシクロヘキシル基, フェニル基の立体障害が形成される水素結合の強さに影響を及ぼしていることを示している. また, 水素結合している水酸基の方が

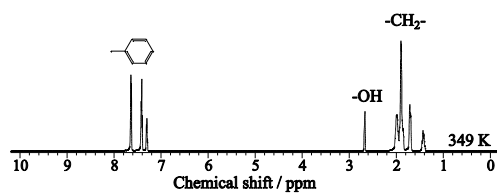


Figure 2. ¹H NMR spectrum of 1P1C liquid at 349 K.

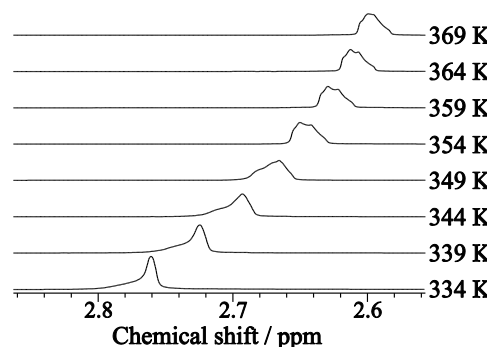


Figure 3. Temperature dependence of ¹H NMR spectra of liquid 1P1C in the range of the hydroxyl proton.

していない水酸基よりも低磁場に観測されることから、水素結合により水酸基のH原子の電子密度が減少していることがわかる。水素結合している水酸基に対しては、低磁場から順に（閉じた）四量体、閉じた三量体、二量体となっていることから、折れた（bent）水素結合の方が直線（straight）の水素結合より電子密度が減少している。

Table 1の結果をもとに、Figure 3の水酸基の¹Hシグナルについて低磁場から順に、水素結合（bent）、水素結合（straight）、水素結合していない水酸基の¹Hとみなし、その強度がそれぞれの水酸基の存在数を表すとして、温度に対しプロットした

(Figure 4)。なお、[2]で報告した熱容量、誘電率、赤外吸収スペクトルの結果を六状態モデルにより解析し[1]、（閉じた）四量体、閉じた三量体、開いた三量体、単量体の存在数を2種類のパラメータ組（A, B）で計算した結果をFigure 5に実線、破線でそれぞれ示す。オリゴマーの存在数をFigure 4左上の式にしたがって水酸基の数に換算してフィッティングしたのがFigure 4の実線、破線であり、これらはFigure 5の実線、破線と対応する。

【考察】実線と破線の計算において大きく異なる点は、開いた三量体に対する構造のとりやすさ(状態数の多さ)に関するパラメータ値である。実線でも破線でも液相においては基本的には過冷却状態を含め、低温から高温になるにつれて（閉じた）四量体、開いた三量体、単量体の順に存在数が増加する。しかしながら、¹H NMRの結果から明らかになったのは、開いた三量体構造が比較的多く存在するということであり、このことは開いた三量体構造が比較的大きな自由度をもつことを示唆する。なお、以前[2]に報告した熱容量、誘電率、赤外吸収スペクトルの結果との比較では、破線の方が実線より実測値とのずれが大きいので、¹H NMR結果との定量的な比較は今後の課題である。

【結論】IPICは温度上昇とともに、主に閉じた四量体から、開いた三量体を経て単量体となることが示された。これらは、分子会合体の物性（ある配置のとりやすさ）が水素結合による安定化とある配置をとる分子会合体の状態数に依存することを表している。

[1] Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita, S. Yasuzuka, and K. Saito, *K. J. Phys. Chem. B*, **113**, 10077 (2009).

[2] 延平恩ら, 第4回分子科学討論会2010大阪, 1P027.

[3] F. R. Ahmed and C. P. Huber, *Acta Cryst. B*, **37**, 1874 (1981).

Table 1. Calculated chemical shift in ¹H NMR (in ppm) of IPIC monomer and oligomers with respect to tetramethylsilane.

		OH H-bonded	OH non-H-bonded
Monomer		—	-0.001
Dimer	(UU)	3.446	0.581
	(UD)	3.399	0.646
Closed Trimer	(UUU)	3.99-4.72	—
	(UUD)	4.13-4.53	—
Closed Tetramer	(UUUU)	4.84-4.98	—
	(UUDD)	4.78-5.41	—
	(UDUD)	4.45-5.53	—
	(UUUD)	4.23-4.94	—

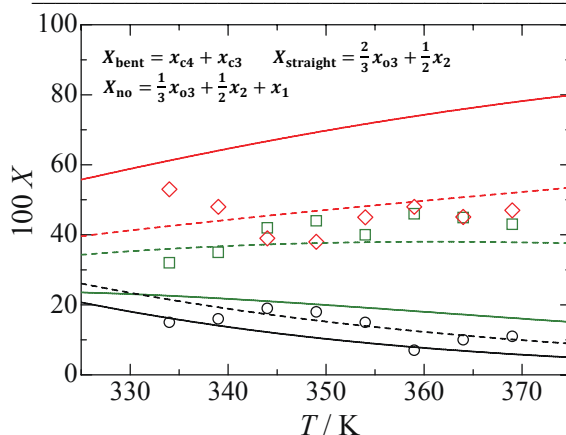


Figure 4. Populations of hydroxyl protons in different environments deduced from ¹H spectra of liquid IPIC (◇, □, and ○: non, straight, and bent hydrogen-bond hydroxide, respectively), and those according to the model (fit A, solid line; fit B, broken line).

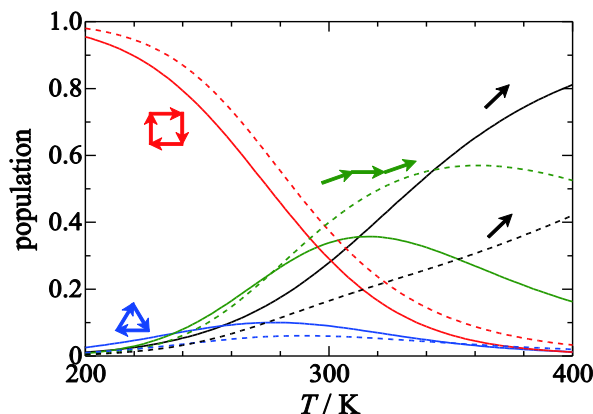


Figure 5. Temperature dependence of population of molecules involved in different oligomers calculated according to the model (fit A, solid lines; fit B, broken lines). Population of the dimer is effectively null in this scale of plots in both fits.