

## 赤外分光法によるプロパルギルアルコールクラスターの 水素結合構造の研究

<sup>1</sup>静岡大院総合, <sup>2</sup>静岡大理

○黒田健一<sup>1</sup>, 松本剛昭<sup>2</sup>

### Study on hydrogen bonded structures of propargyl alcohol clusters by IR spectroscopy

○Kenichi Kuroda<sup>1</sup>, Yoshiteru Matsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

**【Abstract】** In this study, we discuss the H-bonded network structures of not only PA dimer but also larger clusters. We observed the OH stretching vibrations of jet-cooled PA clusters by IR cavity ringdown spectroscopy, and analyzed global minimum structures and vibrational frequencies by DFT calculation. The band at  $3664\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the OH stretching vibration of the PA monomer. In addition, four sharp bands were observed at  $3509$ ,  $3533$ ,  $3563$  and  $3582\text{ cm}^{-1}$ . Red-shifts by  $100\sim 150\text{ cm}^{-1}$  from the monomer band suggest that these four bands are due to the H-bonded OH stretching vibrations of PA dimer. We obtained two stable structures by DFT calculation. The calculated OH stretching frequencies of one structure are  $3530$  and  $3559\text{ cm}^{-1}$ , which reproduce the observed frequencies at  $3533$  and  $3563\text{ cm}^{-1}$ , respectively. Another structure has the calculated frequencies at  $3501$  and  $3586\text{ cm}^{-1}$ , which also reproduce the other two bands.

**【序】** プロパルギルアルコール (PA と略す) は、OH 基と  $\text{C}\equiv\text{CH}$  基の 2 つの水素結合サイトを持つアルコールである。これらの水素結合サイトは特異的な物性を引き起こすことが期待される。なぜなら、OH 基と  $\text{C}\equiv\text{CH}$  基がドナーとして、OH 基の O 原子の孤立電子対と  $\text{C}\equiv\text{C}$  三重結合の  $\pi$  電子雲がアクセプターとして働くことで、様々な組み合わせの水素結合構造が考えられるからである。例として融点に着目すると、PA と同程度の分子量である 1-プロパノールは  $-127\text{ }^\circ\text{C}$  であるのに対して、PA は  $-53\text{ }^\circ\text{C}$  と非常に高い。この違いは 1-プロパノールが OH 基のみで水素結合を形成するのに対して、PA では  $\text{C}\equiv\text{CH}$  基を含む多様な水素結合を形成することが原因と考えられる。先行研究では、マイクロ波分光法により PA 二量体は  $\text{OH}\cdots\text{O}$  と  $\text{OH}\cdots\pi$  の 2 つの水素結合によって形成されていることが報告されている[1]。この構造は、 $\text{OH}\cdots\text{O}$  の水素結合だけで形成されるメタノールの二量体とは異なった構造である[2]。本研究では赤外分光法により、PA 二量体だけでなく、より大きなクラスターの水素結合構造を解明することを目的とする。

**【方法 (実験・理論)】** PA クラスターは超音速ジェット法を用いて生成された。PA 蒸気を He で希釈した混合ガスをパルスバルブから真空チャンバーに噴出することで極低温のクラスターを得た。クラスターサイズの分布は、PA の濃度を変化させることによって調整された。PA の濃度変化は、液体 PA の温度を変化させ蒸気圧を変えることで調整した。温度  $T/\text{K}$  と PA の蒸気圧  $P/\text{Torr}$  の関係式は  $\log_{10}P=8.656-2226.4/T$  である[3]。PA クラスターの OH 伸縮振動は赤外キャビティリングダウン分光法で観測し

た。

最安定構造と振動数の密度汎関数計算は、Gaussian09 を用いて行った。汎関数および基底関数は M06-2X/6-311++G(d,p) を用いた。

**【結果・考察】** 図1に、PA 単量体とクラスターの OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。最も高波数側で観測された  $3664\text{ cm}^{-1}$  は PA 単量体の OH 伸縮振動に由来するものである。残りの 4 本のバンドの波数は低波数側から 3509、3533、3563、3582  $\text{cm}^{-1}$  である。これら 4 つのバンドは PA 単量体よりも約  $100\sim 150\text{ cm}^{-1}$  低波数側にシフトしているため、4 本のバンドは水素結合に関与した OH 伸縮振動によるものであることが示唆された。

そこで分子集合体の最小単位である PA 二量体の理論計算を行ったところ 8 つの安定構造が得られた。図2 (A) と (B) は、これらの構造の中で最安定な構造を示している。これら 2 つの構造は共に  $\text{OH}\cdots\text{O}$  と  $\text{OH}\cdots\pi$  の 2 つの水素結合により環状構造を形成している。図2 (A) の構造の OH 伸縮振動数はそれぞれ 3501、3586  $\text{cm}^{-1}$  である。この計算結果は実測で得られた 3509、3582  $\text{cm}^{-1}$  を再現している。同様に図2 (B) の構造の OH 伸縮振動数は 3530、3559  $\text{cm}^{-1}$  である。この結果は残りの 3533、3563  $\text{cm}^{-1}$  の 2 本のバンドを再現している。

図2 (C) は、メタノール二量体のような直線型  $\text{OH}\cdots\text{O}$  の水素結合構造のみを持つ PA 二量体である。図2 (A)、(B) の構造と図2 (C) の構造のエネルギー差を比較すると図2 (A)、(B) が  $6.7\text{ kJ/mol}$  安定化している。このことから、PA 二量体を形成して安定化するには  $\text{C}\equiv\text{C}$  の  $\pi$  電子が大きな役割を果たす。

本公演では、三量体以上のクラスター構造についても議論する。

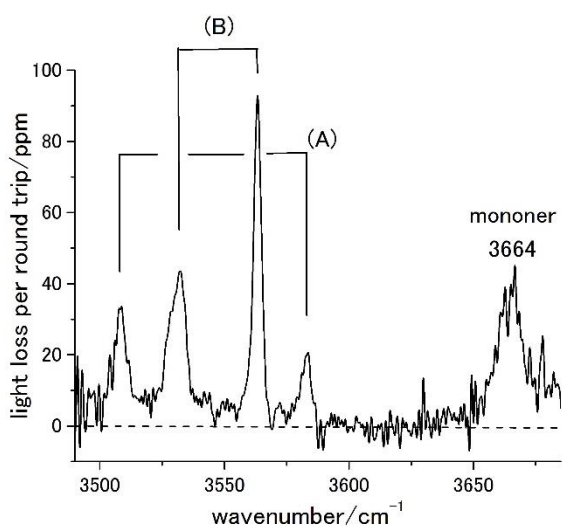


Fig.1 IR spectrum of PA monomer and clusters

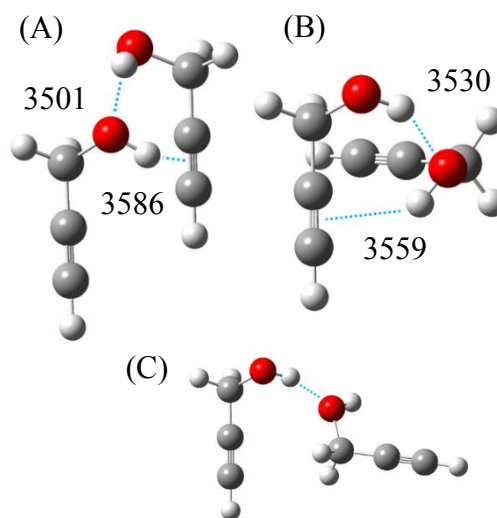


Fig.2 Calculated isomeric structures of PA dimer, including the calculated frequencies

### 【参考文献】

- [1] D.Mani and E.Arunan, J. Chem. Phys. **141** 164311 (2014)
- [2] R.A. Provencal et al J. Chem. Phys. **110** 4258-4267 (1999)
- [3] 高分子学会高分子実験学編, “単量体 I”, p14, 共立出版 (1976)