

塩素系有機溶媒中の メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合エネルギー

¹熊本高専, ²城西大理, ³関学理工

○二見能資¹, 尾崎裕², 尾崎幸洋³

Hydrogen bonding energy of methanol - pyridine hydrogen bonding complex in chlorinated organic solvents

○Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yukihiro Ozaki³

¹ Department of Biological and Chemical Systems Engineering, NIT, Kumamoto College, Japan

² Department of Chemistry, Josai University, Japan

³ Department of Chemistry, Kwansai Gakuin University, Japan

【Abstract】

Near-infrared / infrared absorption spectra of methanol monomer and methanol-pyridine hydrogen bonding complex in chlorinated organic solvent were measured. Then, the temperature dependence of the absorption intensity of the OH stretching vibration of the monomer and the complex was investigated. The standard enthalpy of formation ΔH of the complex was estimated by the temperature dependence of the equilibrium constant of the monomer and the complex. The ΔH values in the chlorinated organic solvents were all similar to each other.

【序】

OH伸縮振動の振動数は分子間相互作用を鋭敏に反映させる。特に水素結合形成では、水素結合の強度と低波数に相関があることが知られている。一方、溶媒に溶解した際にも振動数が変化することが知られている。我々は、塩素系有機溶媒に溶解したメタノール単量体のOH伸縮振動の振動数の変化が、主に溶媒による誘電場の作用で説明できることを報告してきた[1,2]。溶媒の違いによる振動数の変化は、メタノール-ピリジン水素結合会合体などの水素結合形成したOH基のOH伸縮振動の振動数でも観測された。この振動数シフトの主な作用が、溶媒による水素結合強度の変化であるかどうかは不明である。そこで、この水素結合形成したOH基のOH伸縮振動の振動数と水素結合強度の関係を実験によって調べた。本発表では、メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合形成したOH基のOH伸縮振動について報告する。

【実験】

塩素系有機溶媒 (CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, C₂Cl₄, C₆H₅Cl など) 中にメタノールとピリジンを溶解してメタノール-ピリジン会合体を溶液中に生成した。そして、様々な温度のこの溶液の近赤外/赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には、分散型 UV-Vis-NIR 分光光度計 (島津製作所製 UV-3600) を用いた。溶液セルには石英製セル (セル長 10 mm) を用いた。溶液の温度は、280 K から 330 K の間で変化させた。溶液の温度の調整には、電子冷熱式恒温セルホルダ (島津製作所製 TCC-240A) を用いた。測定結果から単量体と会合体の割合の平衡定数 K の温度依存を調べ、van't Hoff の式から標準生成エンタルピー ΔH として水素結合エネルギーと見積もった。

【結果・考察】

Fig.1 に CH_2Cl_2 溶媒中と CCl_4 溶媒中に生成したメタノール単量体とメタノール-ピリジン水素結合会合体の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを比較して示した. 溶媒によって単量体と水素結合会合体の OH 伸縮振動の振動数と吸収強度は異なる. 単量体に比べて水素結合会合体の方が, 溶媒の違いによる振動数の差が大きい. この振動数シフトの大きさの違いから単量体と会合体では, 振動数シフトの主な要因は異なると考えられる. 単量体と異なる要因の一つとして, 水素結合強度の変化を検討した.

Fig.2 に CCl_4 溶媒中に生成したメタノール単量体とメタノール-ピリジン水素結合会合体の OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルの温度依存性を示した. 溶媒の温度の上昇に応じて, 単量体の吸収強度は増加し, 水素結合会合体の吸収強度は減少した. 同様の吸収強度の変化は, OH 伸縮振動の第一倍音に関して確認された. この吸収強度の変化から, それぞれの溶液温度での単量体と会合体の平衡定数 K を見積った.

Fig.3 に赤外吸収強度から見積もった平衡定数 K と温度の逆数 $1/T$ の関係を示した. この図から, 平衡定数 K は温度の逆数 $1/T$ と比例関係にあることが分かる. このプロットの傾きから 標準生成エンタルピー ΔH (kJ mol^{-1}) として水素結合エネルギーを見積った. その結果, 見積もられた水素結合エネルギーはいずれの溶液でも約 20 kJ mol^{-1} であった.

メタノール-ピリジン水素結合会合体の水素結合エネルギーに対する塩素系有機溶媒の作用の違いは小さい. 会合体の OH 伸縮振動の振動数シフトは, 単量体の OH 伸縮振動の振動数シフトと同様に, 主に溶媒の誘電場の作用であると考えられる.

【参考文献】

- [1] Y. Futami, Y. Ozaki and Y. Ozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5580 (2016).
- [2] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M. J. Wojcik, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **115**(7), 1194-1198 (2011).

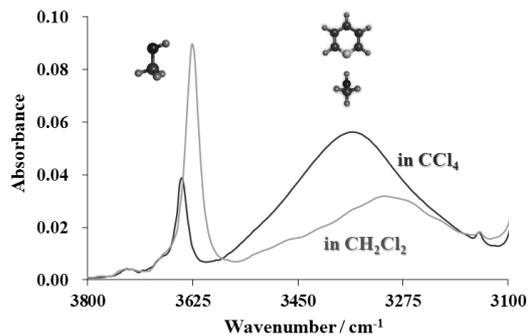


Fig. 1. Comparison of infrared absorption spectra of methanol--pyridine complex in CH_2Cl_2 and in CCl_4 .

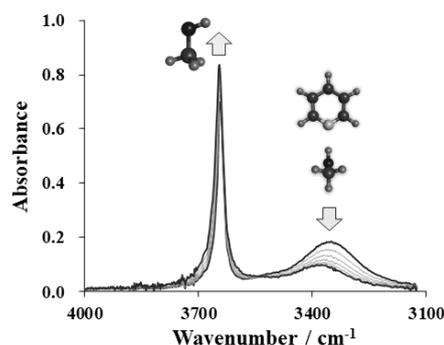


Fig. 2. Temperature dependence of infrared spectra of methanol and methanol--pyridine complex in CCl_4 .

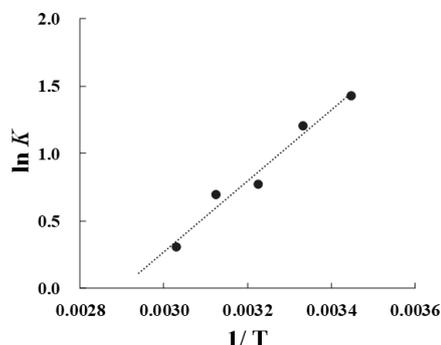


Fig. 3. van't Hoff plot in CCl_4 .