

不飽和アルコール2量体の水素結合構造に π 電子が及ぼす効果

¹静岡大院総合, ²静岡大理

○黒田健一¹, 松本剛昭²

Effect of π electron on hydrogen bonded structures of unsaturated alcohol dimer

○Kenichi Kuroda¹, Yoshiteru Matsumoto²,

¹ Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, Shizuoka Japan

² Faculty of Science, Shizuoka University, Shizuoka, Japan

【Abstract】 In this study, we discuss the effect of π electron on H-bonded structures of allyl alcohol (AA) dimer. We observed the OH stretching vibrations of jet-cooled AA dimers by IR cavity ringdown spectroscopy, and analyzed global minimum structures and vibrational frequencies by DFT calculation. In the IR spectrum, four sharp bands were observed at 3517, 3526, 3542 and 3585 cm^{-1} . We obtained cyclic and chain stable structures of AA dimer by DFT calculation, which are formed by H-bonded OH...O and OH... π , and only OH...O, respectively. The calculated OH stretching frequencies of cyclic structure are 3517 and 3541 cm^{-1} , which reproduce the observed frequencies at 3517 and 3542 cm^{-1} , respectively. The chain structure has the calculated frequency at 3527 cm^{-1} , which also reproduce the observed frequency at 3526 cm^{-1} . The cyclic structure is more stable than the chain structure by 1.2 kJ/mol. Therefore, we concluded that the AA dimer has both cyclic and chain structures in a jet-cooled condition.

【序】 不飽和アルコールは π 電子を持つアルコールである。この π 電子は不飽和アルコールの水素結合受容体として働くことができるので、多様性を持った様々な水素結合構造をもたらす。これまでの先行研究で、三重結合を持つ不飽和アルコールのプロパルギルアルコール (PA と略す) 二量体は Fig. 1(A)と(B)で示すような2つの構造が実測の赤外スペクトルのOH伸縮振動を再現した [1]。これらの2つの構造は共にOH...OとOH... π の水素結合で環状構造を形成する。PA二量体にはOH...Oのみで形成する(C)の鎖状構造も計算で得られたが、(A)より約6.6 kJ/mol高いエネルギーを持っている。すなわち、不飽和アルコールでは環状構造のみが形成されると考えられる。したがって、同じ炭素数で二重結合を持つアリルアルコール (AA と略す) の場合でも、AA二量体はOH...OとOH... π の水素結合で環状構造を形成する二量体のみが得られると予想される。一方、分子間相互作用が物性に現れる例として融点を比較すると、PAは-53°Cに対してAAは-129°Cと低い。一方、飽和アルコールの1-プロパノール (Pro と略す) の融点は-127°CとAAに近い。したがって、融点に着目すればAA同士の水素結合はOH...Oのみであることが示唆される。本研究では、水素結合構造を鋭敏に測定できる赤外分光法を用いて、AA二量体とPro二量体のOH伸縮振動を測定することで、 π 電子が水素結合構造をより安定化させるかどうかを解明することを目的とする。

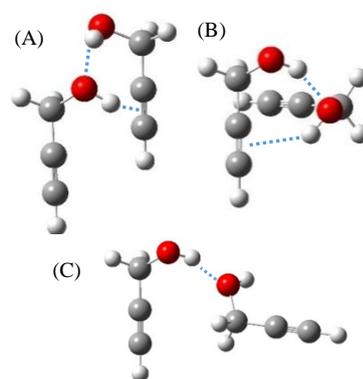


Fig. 1 Calculated isomeric structures of PA dimer [1]

【方法 (実験・理論)】AA 及び Pro の二量体は超音速ジェット法を用いて生成された。アルコール蒸気を 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二量体を得た。AA 及び Pro の二量体の 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。汎関数及び、基底関数は M06-2X/6-311++G(d,p) を用いた。

【結果・考察】 Fig. 2 に AA と Pro 二量体の赤外スペクトルを示す。Pro において、 $3520\sim 3560\text{ cm}^{-1}$ で複数のバンドが観測された。これらのバンドは $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のバンドであることが帰属された。なぜなら、Pro 単量体の OH 伸縮振動は 3657 cm^{-1} に観測され [2]、得られたバンドは単量体よりも約 100 cm^{-1} 低波数側にシフトしているからである。Pro に複数のバンドが観測されるが、これらは分子内の配座異性体の組み合わせが多数存在するためである。

一方 AA では、低波数側から $3517, 3526, 3542\text{ cm}^{-1}$ の三本のバンドが観測されることに加え、 3585 cm^{-1} にもバンドが観測された。このバンドは Pro の $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のバンド領域よりも高波数側に現れており、 $\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合に由来する OH 伸縮振動のバンドであることが示唆される。

そこで AA 二量体の理論計算を行ったところ、Fig. 3(A)に示す最安定構造が得られた。この構造は $\text{OH}\cdots\text{O}$ 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ことが分かる。この環状構造から計算された $\text{OH}\cdots\text{O}$ と $\text{OH}\cdots\pi$ の振動数はそれぞれ $3517, 3541\text{ cm}^{-1}$ であり、これらは実測で得られた $3517, 3542\text{ cm}^{-1}$ を良く再現した。一方、AA 二量体の異性体として Fig. 3(B)に示す $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合のみの鎖状構造も安定構造として得られた。鎖状構造で得られた $\text{OH}\cdots\text{O}$ 水素結合の OH 伸縮振動数は 3527 cm^{-1} と実測の 3526 cm^{-1} を再現した。Fig. 3 で示した環状及び鎖状構造のエネルギー差は 1.2 kJ/mol である。この結果は AA 二量体が環状構造と鎖状構造の両方が存在すると結論付けた。

$\text{OH}\cdots\pi$ の水素結合と示唆された 3585 cm^{-1} に関しては、計算に対応する波数を持つ構造が得られていないため、未帰属であり計算を進めている。

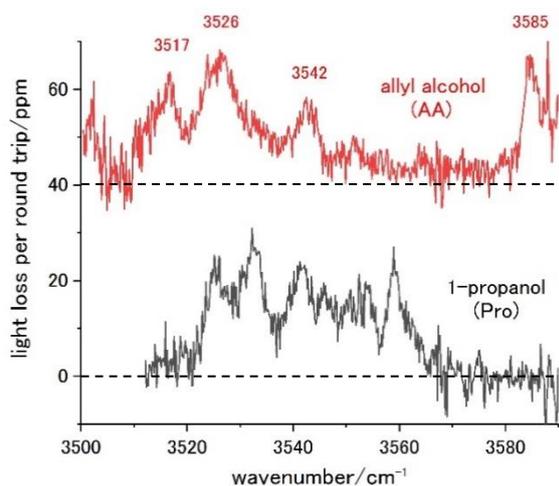


Fig. 2 IR spectrum of Pro (black trace) and AA (red trace) dimers

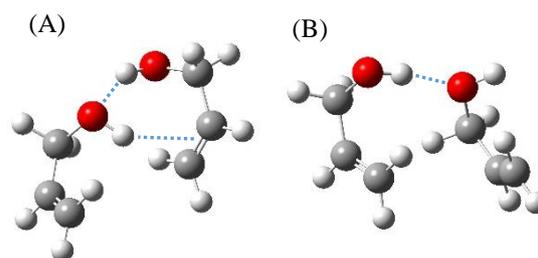


Fig. 3 Calculated isomeric structures of AA dimer

【参考文献】

- [1] 黒田健一, 松本剛昭, 第11回分子科学討論会, 2P001 (2017).
 [2] Tobias N. Wassermann *et al*, *J. Phys. Chem.A.* **111**, 7437-7448 (2007).