

2P009 クロロホルムと1,4-ジオキサンの会合に関する赤外分光研究

(広島大院理¹・広島大QuLiS²)

高尾導司¹, Nikolay Goutev¹, 松浦博厚¹, 菅田宏², 大野啓一¹

【序論】 C-H...Y 水素結合は、結晶構造の形成、生体分子間の相互作用および分子のコンホメーション安定性などとの関連で興味を持たれている。クロロホルムと1,4-ジオキサンとの間の C-H...O 水素結合は古くからよく知られている例である¹⁾。しかし、その溶液中における平衡を含めての詳細な構造についてはまだ明らかではない。そこで本研究では、クロロホルム-1,4-ジオキサン混合液体の赤外スペクトルの測定・解析から溶液中における化学平衡を明らかにするとともに、理論計算から得られる会合体の構造と安定性についての計算結果との比較検討から溶液中における分子間水素結合の形態を明らかにする。

【実験・解析法】 各種モル比のクロロホルム-1,4-ジオキサン混合液体を調製し、C-H 伸縮振動の倍音領域の近赤外スペクトルを測定した(図1)。スペクトルの濃度変化について、化学平衡モデルを仮定して非線形最小二乗法による多成分平衡系のスペクトル解析²⁾を行った。また、理論計算からクロロホルム:1,4-ジオキサン = 1:1 および 2:1 の状態について安定な会合構造の決定とそれらの基準振動計算を行った。なお、赤外スペクトル測定は Brucker IFS66V を用い、分子軌道計算には、Gaussian03W プログラムを使用し、密度汎関数法(B3LYP/6-311++G**)を用いた。

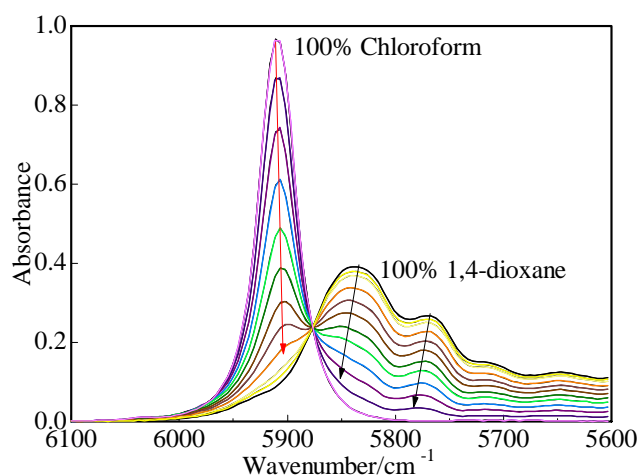


図1.クロロホルムと1,4 ジオキサンの混合溶液の赤外スペクトル

1,4-ジオキサンは2個の等価な水素結合のアクセプターサイト O₁ および O₂ があり、1 個目・2 個目のクロロホルムが会合するミクロな平衡定数 k_1, k_2 は次式で表される。

$$k_1 = [\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2]/[\text{O}_1\text{O}_2][\text{H}] = [\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}]/[\text{O}_1\text{O}_2][\text{H}]$$

$$k_2 = [\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}]/[\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}][\text{H}] = [\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}]/[\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2][\text{H}]$$

実験で観測されるクロロホルムが1 個および2 個会合したマクロな平衡定数 K_1, K_2 との関係は、 $[\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2] = [\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}] = [\text{DOX}\cdot\text{CHCl}_3]/2$, $[\text{O}_1\text{O}_2] = [\text{DOX}]$, $[\text{H}\cdot\text{O}_1\text{O}_2\cdot\text{H}] = [\text{DOX}\cdot\text{H}_2]$ を用いて、

$$\text{DOX} + \text{CHCl}_3 \leftrightarrow \text{DOX}\cdot\text{CHCl}_3 \quad K_1 = [\text{DOX}\cdot\text{CHCl}_3]/[\text{DOX}][\text{CHCl}_3] = 2k_1$$

$$\text{DOX}\cdot\text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_3 \leftrightarrow \text{DOX}\cdot(\text{CHCl}_3)_2 \quad K_2 = [\text{DOX}\cdot(\text{CHCl}_3)_2]/[\text{DOX}\cdot\text{CHCl}_3][\text{CHCl}_3] = k_2/2$$

1,4 ジオキサンの2 個のサイトに結合したクロロホルムの相互作用が無視でき、2 個のサイトがたがいに独立であるとすれば、 $2K_1 = K_2/2 = k (= k_1 = k_2)$ が成立する。

【結果及び考察】 5900 cm⁻¹ 付近のシャープなクロロホルムの C-H 伸縮振動の倍音は、ジオキサンの添加とともに分子間水素結合形成による連続的な低波数シフトを示すが、5850 ~ 5750

cm^{-1} 領域におけるジオキサンのC-H伸縮振動の倍音はクロロホルム添加とともに水素結合形成により連続的高波数シフトする。しかし、1:1 会合状態や 2:1 会合状態に帰属できるピークは見出せない。従って、会合モデルを仮定して、多成分平衡系のスペクトル解析²⁾を行い、化学平衡系の決定を試みた。その結果、1個あるいは2個のみのクロロホルムが会合したモデルでは、実測の赤外スペクトルの濃度変化は説明できないことがわかった。そこで、上述の2個のサイトが等価・独立な2段階の会合モデルを用いたところ、実測のスペクトル変化がよく再現できた。その結果を図2,3に示す。また、理論計算で得られた1:1および2:1会合体の最適化構造を図4に示す。

理論計算から得られた1:1および2:1会合体の水素結合1個当たりのエネルギーはそれぞれ4.538および4.393 kcal/mol、水素結合距離はそれぞれ2.071および2.083Åであった。このことから、両会合体の水素結合の強さは同程度で、2個のサイトの等価・独立モデルの妥当性を示している。

図3に示すように、分子間水素結合会合体形成により、クロロホルムの5900 cm^{-1} 付近のシャープなC-H伸縮振動の倍音は低波数シフトし、理論計算で得られたC-H結合距離0.002Åの伸張と対応している。一方、5850~5750 cm^{-1} 領域の1,4-ジオキサンのC-H伸縮振動の倍音は高波数シフトし、C-H結合距離の短縮を示唆しているが、実際に理論計算からは、約0.01~0.02Å程度の短縮が得られた。

【参考文献】

- 1) Gotev Nikoray and Hiroatsu Matsuura *J. Phys. Chem. A* 2001, **105** (2001).
- 2) Hiromu Sugeta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 12 (1981).

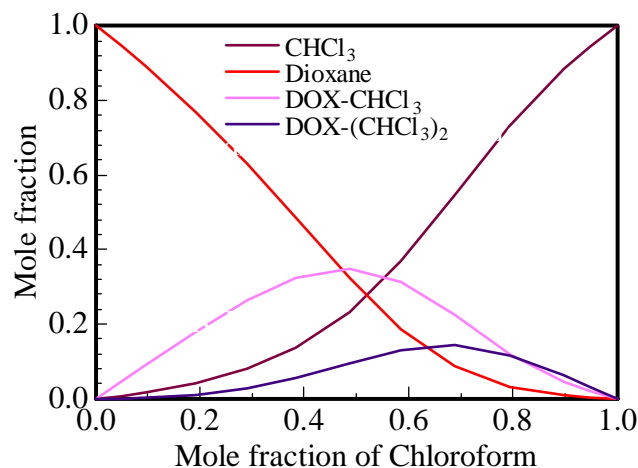


図2. クロロホルム - 1,4-ジオキサンの混合溶液に存在する化学種の濃度依存性

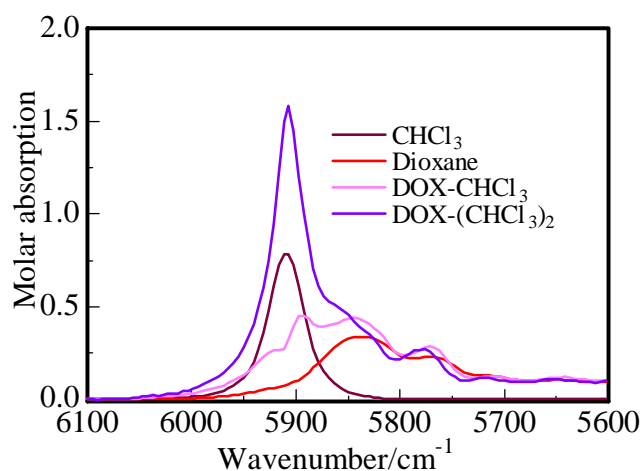


図3. クロロホルム - 1,4-ジオキサンの混合溶液に存在する化学種の分子吸光スペクトル

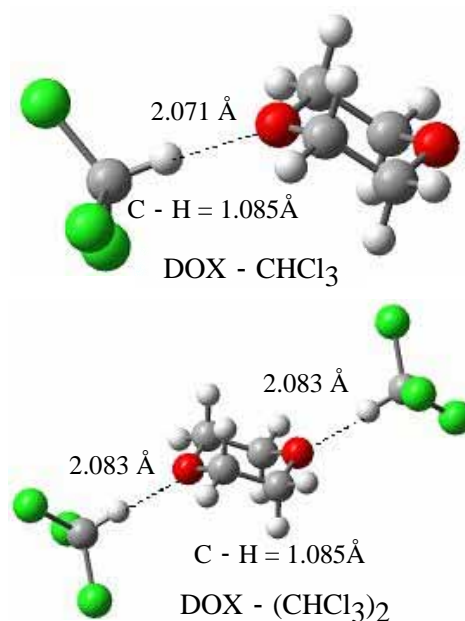


図4. 1:1 および 2:1 会合体の最適化構造