

# 1B2b 水溶液中における孤立重水素化メタノールの CD 伸縮バンドの高波数シフト

(広島大院理) ○下赤卓史・大野啓一・勝本之晶

【序論】水溶液中におけるアルコールの CH 伸縮( $\nu_{\text{CH}}$ )バンドの高波数シフトは非常に興味深く、多くの研究が行われている。例えば、Onori らはアルコール/水溶液の CH 伸縮バンド( $\nu_{\text{CH}}$ )の濃度低下に伴う高波数シフトがその水和構造の変化と関連があることを示唆した<sup>[1]</sup>。しかし、 $\nu_{\text{CH}}$  バンドの帰属は $\nu_{\text{CH}}$  モード間のカップリングや他の振動モードの倍音・結合音のために非常に困難である。そこで、本研究ではメタノールのメチル基の水素原子の一つを重水素で置換した  $\text{CH}_2\text{DOH}$  を合成し、CD 伸縮バンド( $\nu_{\text{CD}}$ )の解析を行った。

【実験】サンプルである孤立重水素化メタノールは文献[2]と同様の合成経路により得た。量子化学計算は GAUSSIAN 03 を用い密度汎関数法(B3LYP/6-31++G(d, p))で、メタノールクラスターの構造最適化および基準振動解析を行った。また、計算を行ったクラスターについて( $d, a$ )表記( $d, a$ : それぞれメタノールのヒドロキシル基において水素供与している分子数、酸素原子の非共有電子上で水素受容している分子数)でパターンを分類を行った。メタノール水溶液の赤外スペクトル測定には BRUKER FT/IR IFS 66 V/S を用いた。

【結果と考察】Fig. 1 に、基準振動計算により得られた  $\nu_{\text{CD}}$  バンドを示す。モノマーの  $\nu_{\text{CD}}$  バンドは、トランスコンホマ  $\nu_{\text{CD}}(\text{t})$  がゴーシュ  $\nu_{\text{CD}}(\text{g})$  と比較して  $70 \text{ cm}^{-1}$  ほど高波数に現れた。メタノールが分子間  $\text{OH}\cdots\text{O}$  結合しダイマーを形成した際、その  $\nu_{\text{CD}}(\text{g})$  は(1, 0)側が  $2151 \text{ cm}^{-1}$ 、(0, 1)側が  $2187 \text{ cm}^{-1}$  となった。単量体から四量体までの  $\nu_{\text{CD}}(\text{g})$  バンドの波数位置を Fig. 2(B)に示す。シミュレーションの結果、クラスター中においてプロトン供与のみに関与している(1, 0)パターンが特異的に  $2150 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れることが分かった。Fig. 2(A)に  $\text{CH}_2\text{DOH}$  の  $\nu_{\text{CD}}$  バンドの濃度依存性を示す。また、純粋液体の  $\nu_{\text{CD}}$  の二次微分結果を合わせて示す。 $\nu_{\text{CD}}(\text{g})$  領域において、 $2148$  および  $2176 \text{ cm}^{-1}$  に二つのバンドが観測される。計算結果との比較から  $2148 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは(1, 0)の水素結合パターンに起因するバンドであると帰属される。また濃度低下とともに  $2148 \text{ cm}^{-1}$  のバンドの相対強度が減少していることが分かった。この強度の減少はメタノールの水和に起因すると考えられる。

【参考文献】

- [1] G. Onori et al, *J. mol. Liquids.*, **69**, 161-181(1996)  
 [2] K. Ohno et al, *J. Phys. Chem.*, **97**, 5530 (1993)

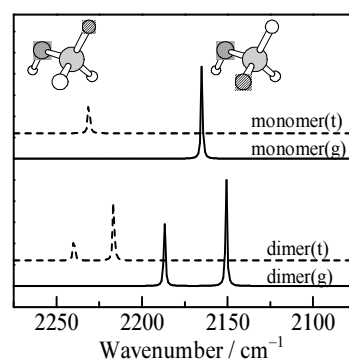


Fig. 1. Calculated  $\nu_{\text{CD}}$  bands.

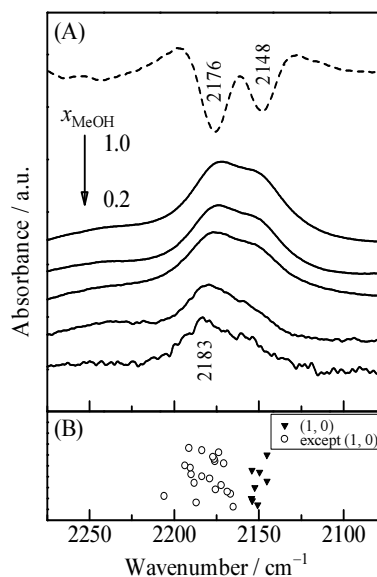


Fig. 2. (A) Concentration dependence of the  $\nu_{\text{CD}}$  bands for  $\text{CH}_2\text{DOH}$  in water mixtures. (B) Relationship between the hydrogen-bonding pattern and the wavenumber of the calculated  $\nu_{\text{CD}}$  wavenumber.