

余剰プロトンによる水素結合増強効果が及ぶ範囲



SATテクノロジー・ショーケース2023

■ はじめに

Fig. 1 のように水素結合が連結された 1 次元水素結合鎖に余剰プロトンを付加すると、その正電荷は隣接する分子を強く分極させ、水素結合の強度を増強する。このプロトンによる水素結合増強効果では、隣接する水素結合が最も強く増強され、プロトンから離れるに従って水素結合増強の大きさは減少していくと予測される。そのため、プロトンによる水素結合増強効果が隣接する何分子にまで及ぶのか興味もたれる。これを調べるために、1 次元水素結合鎖のモデルとしてプロトン付加メタノール $H^+(MeOH)_n$ ($n=2-8$) に注目して、ベンゼン(Bz)溶液中の赤外スペクトルが測定されている。^[1] 余剰プロトンを中心とした $H^+(MeOH)_n$ の直鎖構造において、2 つの末端メタノールはそれぞれ Bz に π -水素結合する (Fig. 2)。その OH 伸縮振動数 (νOH_{term}) は弱い π -水素結合によりレッドシフトし、そのシフトの大きさから各サイズにおける水素結合の増強の度合い、すなわちプロトンによる水素結合増強効果が評価された。

本研究では、より厳密な測定として、気相においてサイズ選別した $H^+(MeOH)_n$ -Bz ($n=2-7$) の赤外スペクトルを測定した。また量子化学計算を用いて、構造最適化・基準振動計算を行った。これらの結果と液相の結果を比較検討し、1 次元水素結合鎖においてプロトンによる水素結合増強効果が及ぶ分子数の範囲を定めた。

■ 活動内容

Fig. 3 に本研究の実験値と計算値、中性 $(MeOH)_n$ -Bz^[2]、液相 $H^+(MeOH)_n$ -Bz₂^[1] の νOH_{term} を n に対してそれぞれプロットしたグラフを示す。計算値は直鎖構造のみを考慮しているが、実験値のシフトの傾向を良く再現している。液相での $H^+(MeOH)_n$ -Bz₂ と

本実験を比較すると、若干の振動数の差はみられるが両者のシフトのサイズ依存性は非常に良く似ており、凝集相と気相で本質的に同じ現象を捉えていることが確認出来た。また中性分子間における協同効果のみを取り出した系とみなせる中性 $(MeOH)_n$ -Bz のプロットから、中性分子間における協同効果は 3 分子程度でおおよそ収束することが分かる。プロトン付加クラスターの気相実験値は、 $n=4$ で中性の収束値にかなり接近しており、 $n=4$ 以降では末端 OH に対する協同効果はほぼ中性部分のみで決まっていることを示唆する。以上の結果から、1 次元水素結合構造においてプロトンによる水素結合増強効果が顕著に効くのは、隣接する 4 分子程度までであり、以降その効果は漸減し、周囲 7~8 分子程度までが実効的な影響を受ける最大範囲であることが分かった。

■ 参考文献

- [1] E. S. Stoyanov *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3596.
- [2] R. N. Pribble *et al.*, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 2145.

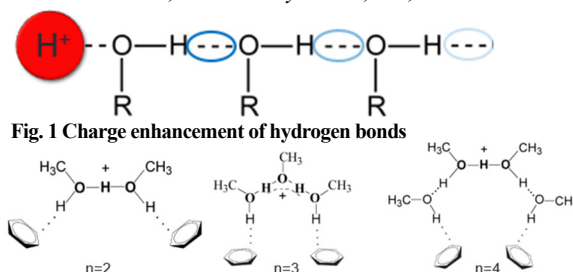


Fig. 2 Estimated structures of $H^+(MeOH)_n$ -Bz in the benzene solutions^[1].

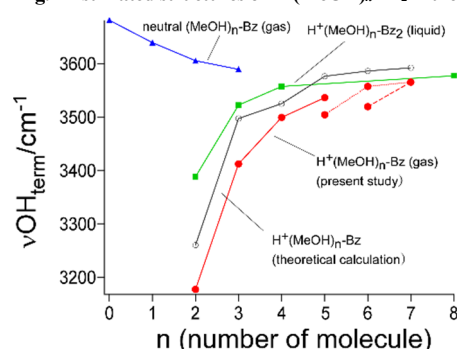


Fig. 3 Correlation between the cluster size (n) and π -hydrogen bonded OH frequency (νOH_{term}).

代表発表者 加藤 建(かとう たける)
所 属 東北大学大学院 理学研究科化学専攻
量子化学研究室
問合せ先 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
TEL:022-795-6573 FAX:022-795-6785
Email: takeru.kato.q7@dc.tohoku.ac.jp

■キーワード: (1) 分子クラスター
(2) 水素結合
(3) 赤外分光

■共同研究者: 藤井朱鳥 教授(東北大学院・理)