

解 説

有機液体における水素結合による環状会合体形成

長友 重紀, 山村 泰久, 齋藤 一弥
筑波大学 数理物質系

(受取日: 2013 年 4 月 30 日, 受理日: 2013 年 5 月 25 日)

Cyclic Oligomers via Hydrogen Bonds in Organic Liquids

Shigenori Nagatomo, Yasuhisa Yamamura, and Kazuya Saito
Department of Chemistry,
Faculty of Pure and Applied Sciences,
University of Tsukuba

(Received Apr. 30, 2013; Accepted May 25, 2013)

Molecular association is ubiquitous in hydrogen-bonding (H-bonding) liquids and is believed to play crucial roles in the determination of their physical properties. Although systems consisting of small and simple molecules are generally preferable for detailed studies from the basic point of view, this is not the case here because such molecules possibly form extending network and/or chains through H-bonds, thus resulting in complexity and difficulty. Based on a thermodynamic discussion, a simple model is proposed of associating liquids in which small cyclic oligomers are preferably formed. Characteristic temperature dependences in thermodynamic, dielectric and spectroscopic (FT-IR and ^1H NMR) properties of liquids of some alcohols with bulky substituents are well described by the model.

Keywords: hydrogen-bond, organic liquid, associating liquid, oligomers, ^1H NMR, hydroxy group



長友 重紀
Shigenori Nagatomo
E-mail: nagatomo@chem.tsukuba.ac.jp



山村 泰久
Yasuhisa Yamamura
E-mail: yasu@chem.tsukuba.ac.jp



齋藤 一弥
Kazuya Saito
E-mail: kazuya@chem.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

水はわれわれにとってあまりにも身近な物質であるために日常生活では奇異には感じないが、非常に特異な性質を有する。たとえば、同程度の分子量を持つ有機物と比べ高い融点や沸点を示すことや、大きな熱容量をもつことがよく知られている。¹⁾ これらの特徴は地球上における生命体の誕生や維持に貢献してきた。液体の熱容量が温度にほとんど依存しないことも大きな特徴であり、「熱容量の発見」のような事柄にも関わっていると推測される。こういった水の特異的な性質は、水素結合によるところが大きい。これまで水素結合の本質やその役割を明らかにしようとする数多くの研究がなされてきているが、¹⁻⁴⁾ 未だにわからないことが多い。

水素結合の大きな特徴として、その強さと結合の指向性および飽和性が挙げられる。水素結合の結合力は、 $4-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度であり、他の分子間力に比べれば強いが、静電相互作用や共有結合などと比べるとはるかに弱い。⁵⁾ このため、室温付近から数百℃程度の温度で結合の形成や解離が容易に起こる。一方、水素結合の強い指向性と飽和性は、氷のダイヤモンド型の結晶構造や、DNA やタンパク質などの生体分子の構造形成において、重要な役割を果たしている。これらの特徴は、水やアルコールなどの液体中でも維持され、それらの物性を特徴づけている。たとえば、液体の水では水素結合が網目構造^{1,3,4)} をとっていることがよく知られている。このほかにも水素結合の連結性に注目すると、鎖構造、⁶⁻⁸⁾ クラスタ構造⁹⁻¹³⁾ など多彩な構造を取り得る。分子のどのような性質がこうした構造を選ばせるのか、あるいはこうした構造がどのような物性の発現に関わるのかを明らかにすることが会合性液体の物性科学の課題といえる。

本解説では、かさ高い置換基を持つアルコール類を中心に、環状会合体を考えた簡単な統計モデルと実際の物質における様々な物性について紹介し、水素結合性有機液体における会合状態についての一考を紹介する。

2. 簡単な考察とモデル

液体中で、水酸基を一つ持つ n 個の分子が水素結合によりいくつかつながったクラスター構造 (n 量体) をとる場合を考えてみよう。このときの系のギブスエネルギーの変化量 ΔG は

$$\Delta G = \Delta_{\text{HB}}H - T\Delta_{\text{HB}}S \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 $\Delta_{\text{HB}}H$ と $\Delta_{\text{HB}}S$ は単量体が n 量体になるときのエンタルピーとエントロピーの (単量体当たりの) 変化量である。

水素結合の形成により生じる n 量体のエンタルピー変化は、全ての水素結合が同等と考えた場合、生じた水素結合の数 m に比例するので、分子当たりになると $\Delta_{\text{HB}}H = -(m\epsilon_{\text{HB}})/n$ となる。鎖状の開いた n 量体では $m = n - 1$ 、リング状の閉じた n 量体では $m = n$ である。同じ n で比較すれば閉じた n 量体が、開いた構造で比較すると n が大きい方が有利なことがわかる。一方、 n 量体化に伴い位置と配向の自由度に制限が加わりエントロピーが減少する。 n 量体の構造によらず液体のエントロピー S_0 が $1/n$ になるという乱暴かつ簡単な仮定をすると $\Delta_{\text{HB}}S = S_0[(1/n) - 1]$ となる。

これらを(1)式に代入すると、開いた n 量体では

$$\Delta G = [(n-1)/n](-\epsilon_{\text{HB}} + TS_0) \quad (2)$$

となつて、 ΔG の符号は n に依存せず温度のみで決まることがわかる。 $T < \epsilon_{\text{HB}}/S_0$ となる低温では単量体より n 量体が安定であり、その安定性は n が大きい方が大きい。実際には、エントロピーの減少がここで仮定したほどには大きくはないはずなので、 n が大きい鎖状構造が好まれることがわかる。 n が大きいほど安定性が大きいということは、温度上昇につれて、次第に会合構造が壊れ、より小さな会合体へと変化することになる。

一方、閉じた n 量体では(1)式は

$$\Delta G = -\epsilon_{\text{HB}} + [(n-1)/n]TS_0 \quad (3)$$

となる。 $\Delta G = 0$ となり安定性が失われる温度は $T_n = n\epsilon_{\text{HB}}/(n-1)S_0$ と計算される。 T_n は n に依存し、 n が大きいほど低くなる。つまり、閉じた n 量体では n が小さいほど安定性が大きい。しかも、(2)式と(3)式を比較すると、(3)式のほうが常に $-\epsilon_{\text{HB}}/n$ だけ小さい。このことは、アルコールのような分子では、数個の分子から形成された閉じた n 量体をとるほうが熱力学的に安定であることを示唆する。

上述の簡単な熱力学的考察に基づく、水素結合を形成することのできる有機液体中では、比較的少数の分子が水素結合を介して環状の会合体をつくると考えられる。水素結合の $\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{H}$ 間の結合角 (約 100°) を考慮すると、3 個ないし 4 個程度の分子が関与することが予想できる。閉じた四量体が最大会合数とすると、想定される他の会合状態は、開いたあるいは閉じた三量体、二量体、単量体となる。それぞれの n 量体のエネルギーが水素結合の数に比例するならば、4 分子の組み合わせからなる 5 種類の会合状態の平衡を Fig.1 に示す六状態間の平衡で表すことができよう。^{14,15)} ここで、三量体だけで無く四量体を考慮したのは、本解説で取り上げる化合物が結晶中で四量体構造を取るという事情を考慮しているが、より本質的には、三量体が構造的に固く内部エントロピーが小さいのに対し、四量体には一定程度の内部自由度が予想され、その付加的なエントロピーによる安定化が重要とも思われるからである。

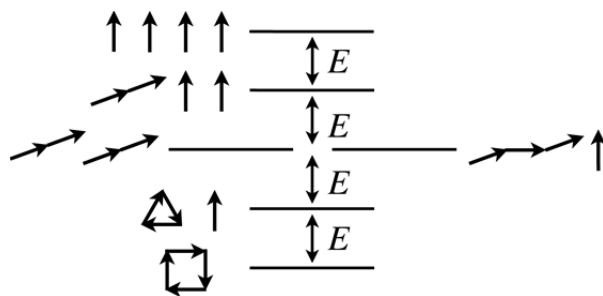


Fig.1 Schematic representation of six states assumed in the model. An arrow with a single head represents a hydroxy group in a molecule.

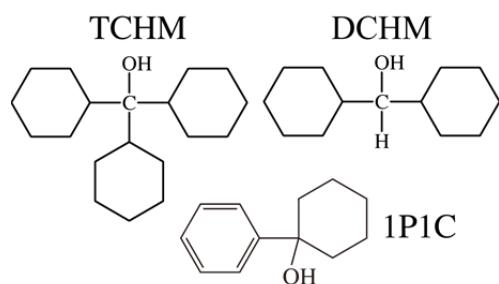
各々の状態のエネルギーと縮重度を考慮すると、統計力学により各状態の占有数の温度依存性を求められるので、熱容量等の物理量の温度依存性を得ることができる。さらに、水酸基 (OH 基) の他に大きな双極子モーメントの官能基を持たないアルコールでは、分子全体の双極子モーメントはほとんど水酸基の双極子モーメント (μ) と一致し、多量体ではそのベクトル和となる。 n 量体の形状を考えると、二量体や開いた三量体ではその大きさはおよそ 2μ , 3μ となるが、閉じた三量体や四量体では双極子モーメントは打ち消される。このことは、誘電率が会合状態を鋭敏に反映することを予想させる。

では、上述のような簡単なモデルで良く表現される水素結合性有機液体は実際に存在するのであろうか。先のモデルは、

大きな鎖状クラスターを考慮していないから、長い鎖状クラスターの生成を抑制するような仕組みが必要である。水素結合を介してオリゴマーを形成する分子としては、これまでに、*tert*-ブチルアルコール、*m*-トルイジンなどが知られている。¹⁶⁻²¹⁾ これらは、水に比べるとかさ高い分子であり、分子動力学 (MD) シミュレーションを組み合わせた中性子散乱などから、水酸基を含む当該の分子の立体障害が大きいほど網目や鎖状構造ではなく環状オリゴマーを形成しやすいという報告もなされている。²¹⁾

3. TCHM

大きな立体障害をもたらす置換基としてはシクロヘキシル基やフェニル基がすぐに思い浮かぶ。tricyclohexylmethanol (TCHM: **Scheme 1**) は、水酸基のまわりがかさ高い三つのシクロヘキシル基で囲まれた分子である。その大きな立体障害のため、結晶中では水素結合を介した二量体を形成する (**Fig.2**)。^{9,22)} 二量体の二つの水酸基は二量体内に限られた空間で水素結合を形成し大きな双極子モーメントとなって、協奏的に配向する。酸素原子が固定されているため、双極子モーメントの向きは二方向に限定される。他の二量体中の双極子モーメントとの間に相互作用が働き、極低温では結晶全体として二量体の水酸基の配向がそろい、強誘電相を示す。²³⁾ このタンデムに配向した二つの水酸基は協奏的に反転が可能であり、秩序-無秩序型の強誘電-常誘電相転移の原因となる。TCHM の熱容量^{22,24)} をシクロヘキサンの文献値^{25,26)} とともに **Fig. 3** に示す。この相転移による小さな熱異常が 103 K に認められる。相転移に関わる過剰エントロピーの大きさから、「協奏的な反転」が結論される。詳細は省くが、双極子モーメント間の相互作用の異方性のため、結晶構造に一次元性が見られないにもかかわらず、強い一次元性を伴う相転移の特徴が熱容量と誘電率の温度依存性に認められる。²²⁾ さらに高温に目を転じると、368 K の融解より低温である 330 K 付近にこぶ状の熱容量異常があることがわかる。赤外吸収 (IR) スペクトルの結果から、この温度領域で水素結合の解離が起きる²⁷⁾ と報告されている。こぶ状の熱異常に伴うエントロピー変化の大きさはこれと矛盾しない。



Scheme 1 Molecular structures.

融点以上の温度における液体中では水素結合はほとんど形成されていないが、過冷却液体中では温度低下につれて徐々に水素結合により二量体が形成される。^{24,27)} ガラス転移温度 ($T_g = 265$ K) 以上の液体の熱容量には水素結合の生成・解離に関係した熱容量が含まれていることになる。水素結合などの特別な事情が無い有機液体に典型的な温度依存性を示している液相 (IL) のシクロヘキサン^{24,26)} と比較すると、TCHM の液相の熱容量は、一見、有機液体でよく見られるような温度依存性を示しているようにもみえるが、顕著に下に凸であり過剰な熱容量が含まれることがわかる。

これが水素結合による会合体形成によるものと解釈される。²⁴⁾

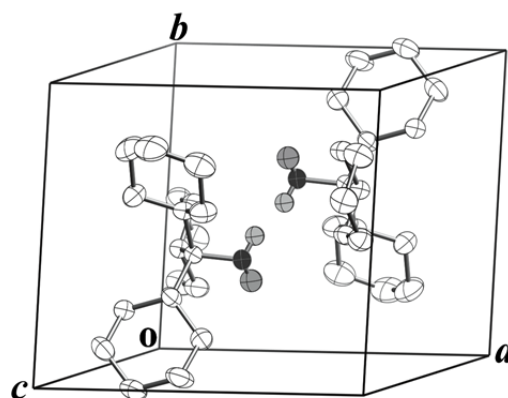


Fig.2 Crystal structure of TCHM at room temperature in the paraelectric phase. Alcoholic hydrogen atoms (shaded) attached to the oxygen atom (filled) were split into two with a nearly equal occupancy due to positional disorder.

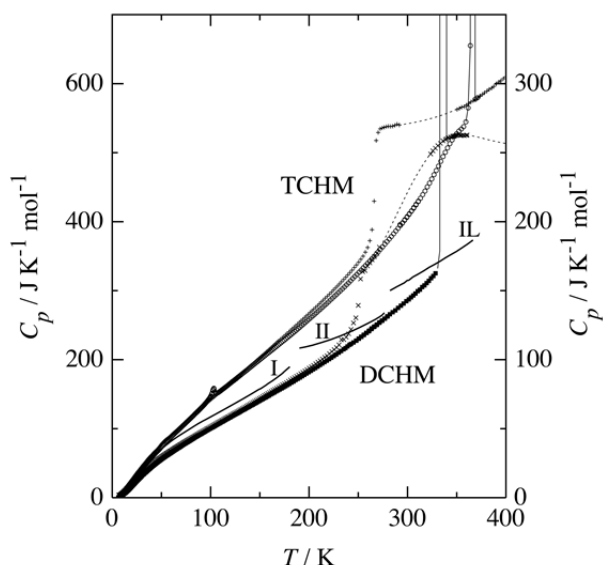


Fig.3 Heat capacities (left axis) of TCHM (circle and plus) and DCHM (square and cross). Those of crystals I and II and isotropic liquid (IL) of cyclohexane^{25,26)} are also shown by solid lines for comparison (right axis).

4. DCHM

TCHM ほどかさ高い置換基を持つアルコールでは、三量体や四量体を形成することはできない。一方、シクロヘキシル基の数が一つ少ない dicyclohexylmethanol (DCHM: **Scheme 1**)⁹⁾ や、シクロヘキシル基とフェニル基を有する 1-phenyl-1-cyclohexylmethanol (1P1C: **Scheme 1**)¹⁰⁾ などのアルコールであれば、先の六状態モデルに従う適度なかさ高さを持つと予想できる。実際、これらの結晶中では閉じた四量体が形成されていることから、液相中においても閉じた四量体の形成が期待される。以下、これらの物性について紹介する。

DCHM は結晶中で水素結合を介して四量体を形成している。⁹⁾ 337 K (融点) 以上の温度で液相となるが、急冷すると 250 K 以下で液体ガラスとなる。¹⁴⁾ この過程における水素結合の形成・解離についての情報は IR スペクトルから容易に得ることができる。DCHM の液体、急冷液体ガラスおよび結晶における IR スペクトル¹⁴⁾ を **Fig.4(a)** に示す。よく知られている O-H 伸縮振動は 3400 cm^{-1} 付近に観測され、

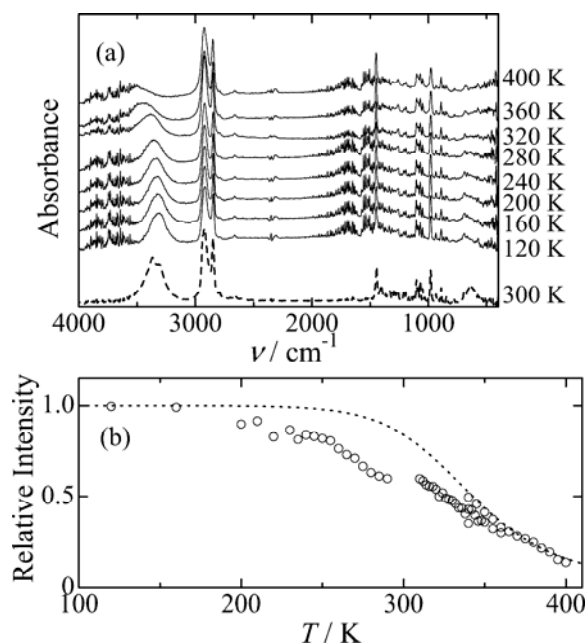


Fig.4 (a) IR spectra of liquid and liquid quenched glass of DCHM at various temperatures (solid line) and of the crystal at 300 K (broken line). (b) Normalized intensity of the OH stretching band at ca. 3400 cm^{-1} (circles) and population of OH bonds participating in H-bonds calculated according to the model (dotted line).

温度変化とともにゆるやかな変化を示す。

O-H 伸縮振動はO-H $\cdots$ O型の弱い水素結合を形成している時は3400 cm^{-1} 、水素結合を形成しない時は3600 cm^{-1} に観測される。⁴⁾ 400 Kでは3600 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が見られるが、液相の温度の低下に伴い3400 cm^{-1} にシフトし、強度も大きくなる。液相や急冷ガラスでさえ3400 cm^{-1} の吸収が見られ、微視的な不均一性によりブロードニングしている。このことは、かなりの量の水素結合性会合体が液相や急冷ガラスにおいて存在することを示している。

水素結合している水酸基の数は、3400 cm^{-1} のO-H伸縮振動の強度から見積もることができる。その温度依存性¹⁴⁾をFig.4(b)に示す。温度上昇とともに、水素結合している水酸基は減少する。最低測定温度で規格化した場合、その割合はガラス転移温度である250 Kで約0.8、融点337 Kで約0.5であった。

IRスペクトルから液相中でのDCHMの水素結合性会合体の形成が強く示唆された。エネルギー準位の異なる会合体が複数存在すると、その形成・解離に伴う熱異常が観測されるはずである。Fig.3には断熱法によるDCHMの液相、ガラス状態および結晶の熱容量も示してある。²⁴⁾シクロヘキサンの縦軸は右軸で、比較のために2倍になっていることに注意されたい。DCHMの結晶およびガラス(ガラス状態液体)の熱容量がシクロヘキサンの結晶の熱容量の約2倍となっていることは熱容量の加成性の表れである。

シクロヘキサンの液相の熱容量と比較すると、DCHMのそれには330 K付近を頂上とする大きなこぶ状の異常が認められ、いかにも異常である。温度依存性を明らかにするために温度変調DSC(MDSC)を用いて冷却方向で測定した熱容量¹⁴⁾をFig.5に示す。過剰熱容量を分離・積分すると、過剰エンタルピーは約10 kJ mol^{-1} となり、この熱異常が水素結合の形成・解離に係るものであることが強く示唆される。また、過剰熱容量が最大値を示す温度領域と、水素結合に関与する水酸基の数(Fig.4(b))の温度依存性が

最も大きい温度領域はよく一致する。このことも、過剰熱容量が水素結合の形成・解離に起源をもつことを示している。

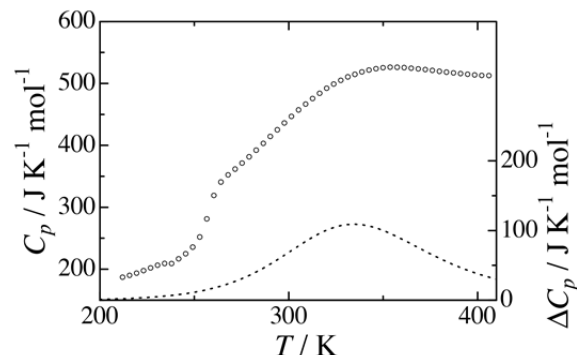


Fig.5 Measured heat capacities of liquids and liquid quenched glass of DCHM by modulated DSC (circles, left axis) and the excess heat capacity calculated according to the model (dotted line, right axis).

IRスペクトルと熱容量の結果のみでは、水素結合による会合体の構造まではわからない。先に述べた通り、液相の誘電率には会合体の構造の情報が含まれると期待される。

Fig.6にDCHMの液相とガラス状態における誘電率(1 kHz)を示す。¹⁴⁾この誘電率は非常に興味深い特徴を示している。まず、誘電率の大きさが300 Kで約2.7ととても小さい。これは、極性をもつ一般的な有機液体、たとえば、アセトニトリル(36.6)、エタノール(25.3)、シクロヘキサノール(16.4)²⁸⁾の誘電率に比べ1桁小さい。温度依存性も異常である。最も顕著な特徴は360 K付近のブロードな極大である。通常、*n*-アルコールのような極性をもつ液体の誘電率は温度上昇につれて単調に減少する。²⁹⁾これは誘電率が温度に反比例するというキュリー則を思い起こせば理解できる。観測された誘電率の極大は測定周波数を変化(1 kHz–1 MHz)させても変化しないので誘電緩和など動的な起源を持つものではない。このため、ここで観測された奇妙な温度依存性は、会合状態の変化に起因すると考えられる。さらに、低温の液体ガラス状態の温度領域では、IRスペクトルから水素結合を構成する水酸基の数が最大になる事がわかっているが、誘電率は最も小さく、温度依存性も小さい。これは $\mu=0$ の閉じた会合体で系が占められていることを示唆する。実際、この誘電率の大きさは、*n*-アルカン(ヘキサンの場合1.9)やシクロヘキサン(2.0)²⁸⁾のような無極性液体と似ており、誘電率がもつばら電子分極に担われ

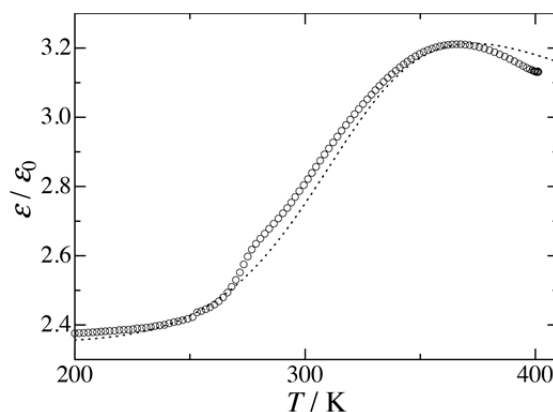


Fig.6 Relative dielectric permittivity of liquid and liquid quenched glass of DCHM measured at 1 kHz (circles) and calculated according to the model (dotted line).

ていることを示している。

IR スペクトル, 熱容量, 誘電率の特徴的な温度依存性は先の六状態モデルによって良く再現することができる。はじめに, 六状態モデルの基本的な仮定であるエネルギーと水素結合の数の比例関係を量子化学計算により確認した。¹⁴⁾ 単一分子, 二量体, 閉じた三量体・四量体について計算を行い, 会合体形成による相互作用エネルギーを求めたところ, 相互作用エネルギーは水素結合の数 m に対し $-mE_{\text{cal}}$ と表すことができることが確認できた ($E_{\text{cal}} \approx 16 \text{ kJ mol}^{-1}$)。また, 二量体の双極子モーメントは単一分子のその約二倍であり, 閉じた三量体と四量体は, 対称性に制約を課していないにも関わらずほとんど双極子モーメントを持たなかった。¹⁴⁾ これらは六状態モデルの前提と一致している。

六状態モデルが適用できることが確認できたので, 統計力学の標準的な手続きに従うと, 各々の状態の占有数と熱容量を解析的に求めることができる。IR スペクトルの強度は水素結合している分子 (水酸基) の数に比例するので, 占有数から直ちに強度の温度依存性が (不定のスケール因子を除いて) 計算できる。誘電率については, 誘電率が小さい事を考慮して, 単純なキュリー則が適用できると考えると, それぞれの n 量体の双極子モーメントと, 低温で観測される電子分極によるバックグラウンドを仮定すれば計算できることになる。三つの物性の温度依存性を同時に満足する (Fig.4(b), Fig.5, Fig.6 の破線) ように水素結合の安定化エネルギー ($E \approx 12 \text{ kJ mol}^{-1}$) と縮重度比を決めた。¹⁴⁾ こうして得た E は量子化学計算により求めた E_{cal} より少し小さくなった。これは, 水素結合形成による変化量であることを考慮すると妥当である。

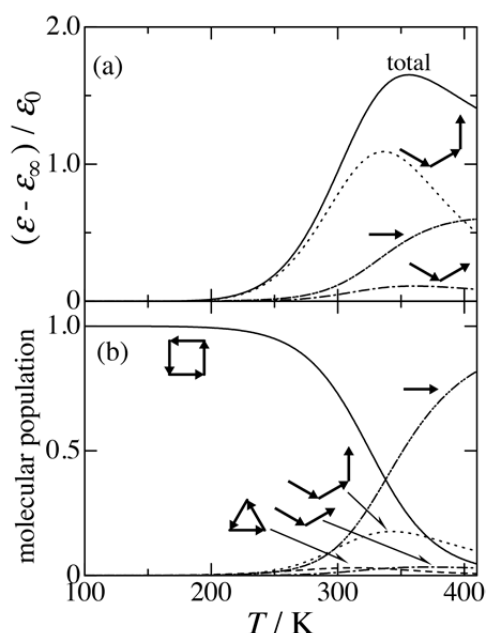


Fig.7 Temperature dependence of contributions to relative dielectric permittivity by monomer, dimer, and open trimer (a) and population of molecules involved in different aggregates calculated according to the model (b). The structures of aggregates are schematically indicated using bold arrows.

各 n 量体に含まれる分子数の温度依存性と誘電率への寄与¹⁴⁾を Fig.7 に示す。低温の液体ガラス状態および液相では閉じた四量体が大半を占める。温度の上昇に伴い水素結合が開裂し, 開いた三量体・二量体を経て単量体に変化していく様子がわかる。誘電率の温度依存性は, この変化を

強く反映している。開いた三量体の双極子モーメントの大きさを考慮すると, 温度上昇に伴う高温領域における誘電率の減少はキュリー則によるものではなく, 開いた三量体の数の減少に由来している。¹⁴⁾

このように, 六状態モデルという非常に簡単なモデルによって, IR スペクトル強度, 熱容量, 誘電率に見られた特徴的な温度依存性が統一的に記述できた。さらに, これによって会合状態がどのように変化したかを明らかにすることができた。このことは, 結晶中で閉じた四量体構造を取るような水素結合性分子の液体について, このモデルが有効であることを示している。たとえば, 3-ethyl-3-pentanol¹¹⁾では, 熱容量³⁰⁾と誘電率³¹⁾について DCHM と類似の温度依存性が独立に報告されている。これらは六状態モデルによって統一的に解析可能であると考えられる。

5. 1P1C

シクロヘキシル基とフェニル基を有する 1P1C (Fig.8) も水酸基のまわりに DCHM と同程度の立体障害を有するアルコールである。1P1C の液相および液体ガラス状態における IR スペクトル, 熱容量, 誘電率は, DCHM と同様の温度依存性を示し, これらは六状態モデルによって解析できた。¹⁵⁾ 会合状態の温度変化は基本的には DCHM と同じであり, 低温では閉じた四量体が多数を占め, 温度の上昇とともに水素結合が開裂し, 開いた三量体・二量体を経て単量体に変化していく様子が見られた。

熱容量や誘電率のようなマクロな物性から六状態モデルにより様々な水素結合性会合体の存在とその割合の温度依存性を明らかにすることができたが, ミクロ的・量子論的な測定法によっても観測できるはずである。実際, 1P1C の閉じた四量体と三量体, さらに二量体, 単量体について量子化学計算により ¹H NMR の化学シフトを計算すると, 水素結合の様式により, 水酸基の化学シフトに有意な差があることがわかる (Table 1)。¹⁵⁾ しかし, 異なる構造の n 量体に属する水酸基プロトンは共鳴周波数の差に相当する周波数より高い頻度で互いに交換を起こすことが多いため, 通常, NMR においてそれらは区別されずに単一の信号として観測される。実際, DCHM ではそうである。しかし, プロトン交換が例外的に遅いといった特殊な事情がある場合には, NMR によって水素結合様式を区別できる可能性がある。実は, 理由は不明ながら, 1P1C ではそのような事が可能であった。¹⁵⁾

Table 1 Calculated chemical shift in ¹H NMR (in ppm) of 1P1C monomer and oligomers with respect to tetramethylsilane.

	OH HB	OH non-HB	CH phenyl	CH ₂ cyclohexyl
Monomer	-----	-0.001	7.1-7.6	1.3-2.2
Dimer	3.4	0.58-0.65	6.9-7.9	1.2-2.4
Closed Trimer	4.0-4.7	-----	6.9-8.3	1.2-2.4
Closed Tetramer	4.2-5.5	-----	6.2-8.4	0.6-2.8

1P1C の液体における ¹H NMR スペクトル (600 MHz, 349 K) を Fig.8 に示す。¹⁵⁾ フェニル基, 水酸基, シクロヘキシル基由来の ¹H のシグナルはそれぞれ 7.5, 2.7, 2 ppm あたりに観測されている。³²⁾ この結果は量子化学計算とも良く対応している。フェニル基由来の ¹H のシグナルはベンゼン環の環電流効果のために最も低磁場領域に観測される。

フェニル基, シクロヘキシル基由来の ^1H のシグナルは 0.01 ppm K^{-1} の温度係数で温度上昇とともに低磁場シフトする。クロロホルム溶液中における 1P1C のフェニル基, シクロヘキシル基由来の ^1H のシグナルは液体の 1P1C の場合と基本的には同じ化学シフト位置に観測されるが, 水酸基由来のシグナルは液体の 1P1C の場合と異なる。クロロホルム溶液中の 1P1C の濃度が低くなるにつれて, 2.7 ppm に観測される水酸基由来のシグナル強度は急激に減少し, 最終的には消失する。一方, フェニル基, シクロヘキシル基由来の ^1H のシグナルは低濃度のクロロホルム溶液でも明確に観測された。これらの濃度依存性は, 水酸基由来のシグナルが水素結合に関係していることを強く示唆している。つまり, この 2.7 ppm のシグナルが 1P1C の会合数に関連した水酸基の情報を含み, シグナル強度の温度依存性を測定すれば, 会合数の割合の温度依存性を抽出することができることになる。

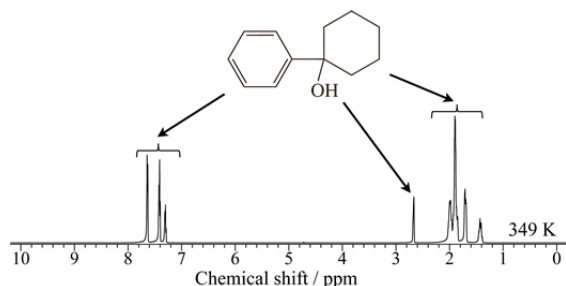


Fig.8 ^1H NMR spectrum of 1P1C liquid at 349 K.

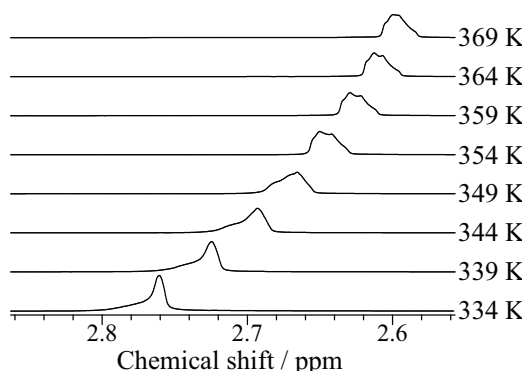


Fig.9 Temperature dependence of ^1H NMR spectra of liquid 1P1C in the range of the hydroxyl proton.

334 K から 369 K の間の水酸基由来のシグナルの温度依存性を Fig.9 に示す。¹⁵⁾ 温度上昇に伴い, 0.005 ppm K^{-1} の温度係数で高磁場シフトが観測され, 線形に温度依存性が見られた。これは水酸基の水素結合の磁気的環境の違いと, オリゴマーの存在比率の温度依存性を反映している。そこで 3~4 のローレンツ関数成分を仮定して線形分離を行った。それぞれの成分を量子化学計算の結果を参考に低磁場側から次の 3 種の水酸基の ^1H に帰属した。

- (1) 折れ曲がった水素結合中の水酸基 (X_{bent} , 閉じた四量体, 三量体を形成する水素結合中の水酸基)
- (2) 直線型水素結合中の水酸基 (X_{straight} , 開いた三量体や二量体を形成する水素結合中の水酸基)
- (3) 水素結合に関与しない水酸基 (X_{no} , 開いた三量体や二量体における水素結合に関与しない水酸基。単量体の水酸基は含まない。)

これらの温度依存性を Fig.10 に示す。¹⁵⁾ 温度上昇に伴い, X_{bent} の割合が減少し, X_{straight} が増えている。これは, 温度上昇に伴い閉じた四量体構造が壊れて開いた三量体や二量

体構造が増えていることを示唆している。この傾向は IR スペクトルと一致する。六状態モデルにより求めた各状態(オリゴマー)の占有数から, 3 種の水酸基の ^1H NMR シグナルの相対強度を求めると Fig.10 の実線, 点線, 破線がえられる。定性的にはよく一致しており, ミクロ的・量子論的な測定法によっても, 液相中における水素結合性会合体の存在を明らかにすることができたといえるだろう。

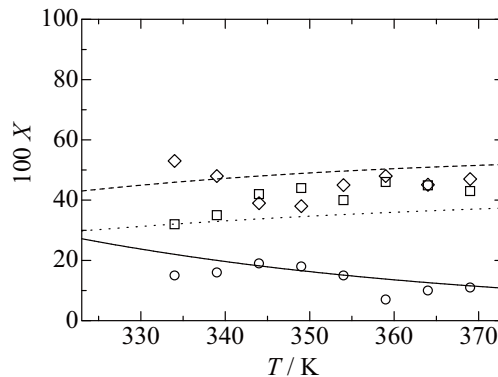


Fig.10 Relative intensities of deconvoluted ^1H NMR signals of liquid 1P1C arising from hydroxyl protons in different environments (symbols), and those according to the model (lines). X_{bent} , circle and solid line; X_{straight} , square and dotted line; X_{no} , diamond and broken line. For definitions of X 's, see the text.

水酸基由来のシグナルが温度上昇につれて高磁場シフトする理由は, 一般には水素結合の開裂によると考えられている。通常, 水素結合を形成している水酸基の ^1H の化学シフトは水素結合を形成しないメチレンプロトンよりも水素結合による脱遮蔽のため低磁場に観測される。これはベンジルアルコールや 2,2-ジメチル-3-エチル-3-ペンタノールの水酸基のシグナルでも観測されている。³³⁾ しかし, この説明は様々な型の水素結合間の速いプロトン交換を前提としている。先にも述べた通り, ここで紹介した 1P1C の水酸基のシグナルで観測された種々の型の水素結合由来のシグナル(微細構造)はこの前提に反している。この点において水酸基の化学シフトの温度依存性の起源は未解決である。また, 単量体の水酸基に由来する ^1H シグナルが観測されないこと, 微細構造は J-カップリング由来ではないこと, また, 354 K 以上で現れる 4 成分目の帰属に関する詳細は ref.15 を参照されたい。

6. 会合体形成とガラス状態

ここまで主として, かさ高い置換基を有するアルコールの液相における水素結合性会合体についてみてきた。最後に, ガラス状態における水素結合性会合体について, TCHM と DCHM を例に概観しよう。²⁴⁾

前述のように, TCHM は結晶中で二つの分子が向き合い, 中心の水素結合を介して二量体を形成している。融点以上の液相ではその立体障害のため単量体をとるが, 過冷却液体および液体ガラス状態では温度低下につれて次第に二量体(のみ!)を形成する。二量体の形成割合が IR スペクトル等によって定量できるので, 冷却速度を変えて異なる会合度のガラスを作ることにより, 系の複雑さを制御しながらガラスの研究が行える系であるといえる。また, 二量体内部の双極子モーメントの向き, すなわち, 水素結合の向きについては二量体の運動とは独立に運動が可能とも考えられるから, 分子全体の運動自由度と内部の水素結合の配向の相互作用についても知見を得ることができると期待で

きる。DCHM の場合は系内の構成粒子が複数あるものの、鎖状構造を作るような複雑液体に比べればはるかに単純であり、液体研究の対象として好適と考えられる。

徐冷によって得られる液体ガラス状態では、TCHM では二量体が、DCHM では四量体が形成されている。形成される多量体が両者共にほぼ球状であることから、その会合体は液体ガラスを示す理想的な“粒子”として振る舞うとも考えられる。はたして、これらが、単純な球状粒子のガラスとどれだけ似ていてどれだけ違うか、興味が持たれる。

7. おわりに

かさ高い置換基を有するアルコールの水素結合性会合体について、TCHM, DCHP, 1P1C を例として、液相や液体ガラス状態について解説してきた。置換基のかさ高さが著しければ、TCHM のように液相で単量体、液体ガラスや結晶で二量体しか形成できないが、適度な立体障害をもつ DCHP や 1P1C では、水素結合を介して閉じた四量体が形成され、温度の上昇とともに開いた三量体や二量体を経て単量体に変化していく。熱容量や誘電率といったマクロな物性だけでなく、IR スペクトル、NMR といった微視的な結果にも非常に単純なモデル（六状態モデル）を適用することで、この変化の様子を描き出せることを見てきた。もちろん、このモデルだけで液相中の水素結合性会合体についてのすべてを理解できるわけではないが、ここまで単純なモデルが特徴的な現象をよく記述できるのは著者にとっても驚きであった。水素結合により会合体を形成するという典型的な「複雑液体」の研究において、系を単純にするよりも、立体障害のような制約を導入して適度に複雑さを上げることが、系の振る舞いをむしろ単純にするという逆説的な結果である。他の系の研究にとっても教訓的では無いただろうか。

本稿で取り上げた DCHM や 1C1P は水素結合が環状に閉じた四量体構造を結晶中ではとるが、同じ四量体構造でも別の興味深い構造をとる例もある。TCHM のシクロヘキシル基がすべてフェニル基になった構造をもつトリフェニルメタノールも結晶中で四量体構造^{12,13)}を取ることが知られているが、この四量体は環状の閉じたものではなく、四面体構造である。四面体の辺は 6 本であって、水素結合の飽和性のため同時に 4 本の水素結合をつくることはできない。このため水素結合の配置は動的なものにならざるを得ない。このダイナミクスが NMR により調べられている。^{13,34,35)} 適度な結合力と指向性を兼ね備えた水素結合は、多様な興味深い会合体を形成することができ、研究対象として非常に魅力的で奥深い。

謝 辞

本稿の内容は隅田真人氏をはじめとする原著論文の共著者の皆さんとの共同研究に基づいている。ここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) W. カウズマン, D. アイゼンバーク, 「水の構造と物性」, 関, 松尾訳, みすず書房 (1975).
- 2) G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*. Drawings by Roger Hayward. Freeman, San Francisco, (1960).
- 3) 中垣正幸編, 「水の構造と物性」, 南江堂 (1974).
- 4) Y. Maréchal, *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*, Elsevier, Amsterdam, (2007).
- 5) R. チャン, 「化学・生命科学系のための物理化学」,

- 岩澤, 北川, 濱口訳, pp.436 東京化学同人 (2003).
- 6) B. M. Craven, R. K. McMullan, J. D. Bell, and H. C. Freeman, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 2585-2589 (1979).
- 7) S. Nagatomo, S. Takeda, H. Tamura, and N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2783-2789 (1995).
- 8) T. Ueda, S. Nagatomo, H. Masui, N. Nakamura, and S. Hayashi, *Z. Naturforsch.* **54a**, 437-442 (1999).
- 9) B. P. Sgarabotto, F. Ugozzoli, S. Sorriso, and Z. Malarski, *Acta Crystallogr., Sect. C* **44**, 671-673 (1988).
- 10) F. R. Ahmed and C. P. Huber, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1874-1877 (1981).
- 11) A. D. Bond, *Acta. Cryst. E* **62**, o2064-o2065 (2006).
- 12) G. Ferguson, J. F. Gallagher, C. Glidewell, J. N. Low, and S. N. Scrimgeour, *Acta Crystallogr. C* **48**, 1272-1275 (1992).
- 13) H. Serrano-González, K. D. M. Harris, C. C. Wilson, A. E. Aliev, S. J. Kitchin, B. M. Kariuki, M. Bach-Vergés, C. Glidewell, E. J. MacLean, and W. W. Kagunya, *J. Phys. Chem. B* **103**, 6215-6223 (1999).
- 14) Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita, S. Yasuzuka, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **113**, 10077-10080 (2009).
- 15) S. Nagatomo, M. Nobuhira, Y. Yamamura, M. Sumita, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 569-576 (2013).
- 16) A. Perera, F. Sokolič, and L. Zoranič, *Phys. Rev. E* **75**, 060502 (2007).
- 17) P. Sassi, F. Palombo, R. S. Cataliotti, M. Paolantoni, and A. Morresi, *J. Phys. Chem. A* **111**, 6020-6027 (2007).
- 18) J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, S. Kashtanov, J.-E. Rubensson, D. K. Shuh, H. Ågren, and J. Nordgren, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157401 (2003).
- 19) D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1155-1159 (2010).
- 20) L. Dougan, S. P. Bates, R. Hargreaves, J. P. Fox, J. Crain, J. L. Finney, V. Réat, and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **121**, 6456-6462 (2004).
- 21) L. Zoranič, F. Sokolič, and A. Perera, *J. Chem. Phys.* **127**, 024502 (2007).
- 22) Y. Yamamura, H. Saitoh, M. Sumita, and K. Saito, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 176219 (11pp) (2007).
- 23) P. Szklarz and G. Bator, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 121-125 (2005).
- 24) Y. Yamamura, Y. Suzuki, M. Sumita, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3938-3943 (2012).
- 25) R. A. Ruehrwein and H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1620-1625 (1943).
- 26) C. E. Auerbach, B. H. Sage, and W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 110-113 (1950).
- 27) Z. Malarski, R. Szostak, and S. Sorriso, *Lett. Nuovo Cimento* **40**, 261-264 (1984).
- 28) D. R. Lide, Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed.; CRC: Boca Raton, FL, pp6-153-6-175. JP9048764 (2002).
- 29) Y. Daruich, C. Magallanes, L. Giordan, E. Garis, and A. Catenaccio, *Mol. Phys.* **99**, 77-79 (2001).
- 30) C. A. Cerdeirina, D. González-Salgado, L. Romani, M. del Carmen Delgado, L. A. Torres, and M. Costas, *J. Chem. Phys.* **120**, 6648-6659 (2004).
- 31) M. Moriametz, L. Racz, E. Constant, and A. LeBrun, *J. Chim. Phys.* **61**, 146-161 (1964).
- 32) M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, (1997).
- 33) M. Huelsekopf and R. Ludwig, *J. Mol. Liq.* **85**, 105-125 (2000).
- 34) A. E. Aliev, E. J. MacLean, K. D. M. Harris, B. M. Kariuki, and C. Glidewell, *J. Phys. Chem. B* **102**, 2165-2175 (1998).
- 35) S. J. Kitchin, M. Xu, H. Serrano-González, L. J. Coates, S. Z. Ahmed, C. Glidewell, and K. D. M. Harris, *J. Solid State Chem.* **179**, 1335-1338 (2006).