

4D09

NH 伸縮振動の非調和性と赤外吸収強度

(関学・理工¹, 城西大・理², 放送大³)○二見 能資¹, 尾崎 裕², 濱田 嘉昭³, 尾崎 幸洋¹

【序】 分子振動ポテンシャルへの水素結合や溶媒効果などの影響は、振動数や吸収強度の変化として観測される。我々は、今までにメタノールなどのアルコール類について実験と計算を行い、水素結合や溶媒効果の影響による OH 伸縮振動の基本音・倍音の振動数とその赤外吸収強度の変化について検討してきた。その結果、水素結合の場合と溶媒効果の場合では、振動数と赤外吸収強度の変化の仕方が異なることを明らかにした[1, 2]。

今回我々は、以前に行ったメタノールなどの研究と同様に、ピロールや 7-アザインドールの NH 伸縮振動が水素結合や溶媒効果の影響によってどのような変化をするのかについて調べるために、赤外・近赤外吸収スペクトルの測定と量子化学計算を行った。本発表では、この結果について報告する。

【実験】 ピロールや 7-アザインドールなどの NH 伸縮振動の振動数や吸収強度を調べるために、赤外・近赤外吸収スペクトルを測定した。測定には、PerkinElmer 製 SPECTRUM ONE NTS FT-NIR SPECTROMETER を用いた。測定領域は 2500-12000 cm^{-1} であり、分解能は 1cm^{-1} 、セル長は 1 mm、温度は 25°C である。本研究では、 CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 などの溶媒を用いてスペクトルの溶媒依存を調べた。また、試料にピリジンなどを混ぜることで水素結合 (N---HN など) による NH 伸縮振動バンドの変化も調べた。

また、スペクトルを解釈するために量子化学計算によって、ピロールや 7-アザインドールなどの NH 伸縮振動の基本音・倍音の振動数とその遷移確率を求めた。これらの振動数と遷移確率は、基準振動座標軸上における分子振動の一次元の Schrödinger 方程式を解くことで近似的に求めた。基準振動解析・エネルギー・双極子モーメントの計算は Gaussian03 プログラムを用いた。一次元の Schrödinger 方程式は自作の数値解析プログラムによって解いた。さらに、連続誘電体モデルを考慮したエネルギー計算によって溶媒依存についての検討も行った。

【結果と考察】ここでは、ピロールについての結果の一部を示す。

図1に量子化学計算(DFT//B3LYP/6-311++G(3df,3pd))によって得られたピロールのNH伸縮振動ポテンシャル、双極子モーメント関数、および、その数値解析によって得られた各振動のエネルギー準位と波動関数を示した。この計算結果から各順位間の遷移エネルギーと遷移双極子モーメントを求めた。

図2は、 CCl_4 に希釈されたピロールの赤外・近赤外吸収スペクトルと量子化学計算によって求めたNH伸縮振動のスペクトルパターンの比較である。量子化学計算の結果は、NH伸縮振動バンドの実測値をよく再現した。

連続誘電体モデルを用いて同様の計算を行い、 CCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 などでのNH伸縮振動バンドの溶媒依存と比較した。その結果、スペクトルの溶媒依存性を連続誘電体モデルで再現できた。また、ピリジンとの水素結合(N---HN)によるNH伸縮振動バンドの基本音と倍音の振動数およびその吸収強度の変化を調べた結果、水素結合により基本音は吸収強度が強くなるが、倍音は弱くなった。これらは、我々が以前に行ったメタノールでの結果と同様の結果であった。

[1] 二見能資・尾崎幸洋、2006年分子構造討論会、4P103.

[2] 二見能資・尾崎裕・尾崎幸洋、日本化学会・2007年春季年会、1G1_50.

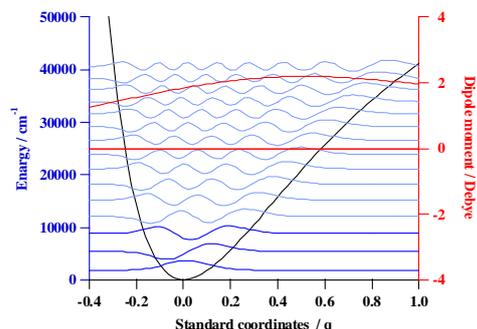


図1. 量子化学計算(DFT//B3LYP/6-311++G(3df,3pd))によるピロールのNH伸縮振動ポテンシャルと双極子モーメント関数、および、振動準位のエネルギーとその波動関数。

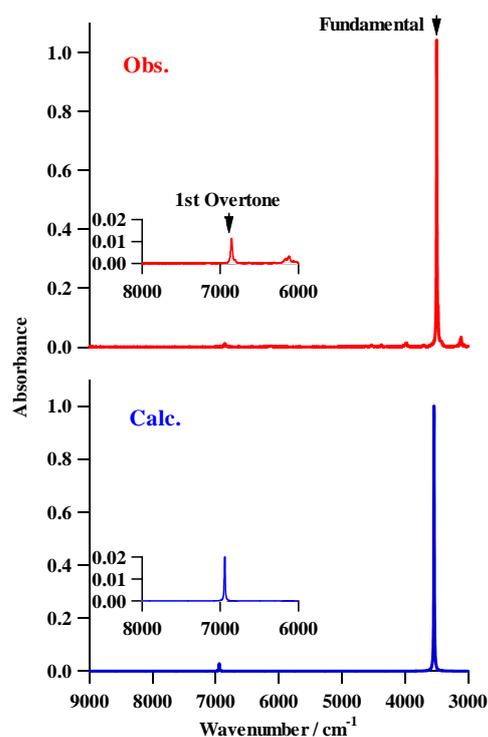


図2. ピロールの赤外・近赤外吸収スペクトル
上: 実測値(濃度:0.04 M, 溶媒: CCl_4)
下: 計算値(DFT//B3LYP/6-311++G(3df,3pd))