

近赤外分光法を用いたフェノール OH 伸縮振動の非調和性及び溶媒効果の研究

(関学大院・理工) 言上 隆之, 土肥 敦之, 尾崎 幸洋, 森澤 勇介

【序】プロトンドナーであるフェノール OH 基は、希薄に溶解した状態では芳香環の π 電子と OH/ π 相互作用といわれる弱い水素結合を形成する。この水素結合を含む分子間相互作用により、同じ振動モードでも溶液中と気体では遷移エネルギーが異なり、そのエネルギー差は溶媒シフトと呼ばれる。この溶媒シフトは分子内振動と分子間振動間の相互作用を考慮した量子論的な解釈がなされており、溶質分子の振動ポテンシャルの非調和項と分子間相互作用を摂動として 2 次の摂動項まで求めた時、溶媒シフトの大きさは振動量子数に比例することが示されている。¹⁾ また、ピークの線形がガウス型に近い場合はバンド幅も振動量子数に比例することが示唆されている。¹⁾ 本研究では、フェノール OH の酸性度や置換位置を変えることで、溶媒シフト及びバンド幅の変化を観測し、溶質と溶媒間の相互作用についての調べた結果を報告する。

【実験】図 1 の a), b), c) の試料を四塩化炭素及びベンゼンに溶解させ、0.1 M の溶液を調製した。この溶液を FT-NIR 分光器(Spectrum One NTS, Perkin Elmer)を用いて、セル長 0.3~100 mm でスペクトルを測定し、溶媒の吸収スペクトルを差し引くことによりフェノール類の吸収スペクトルを得た。二次微分法及びカーブフィッティングによる手法を用いて、バンド幅を見積もった。また、光路長 5m のガスセルを用いて気体のスペクトルを測定し、溶液の遷移波数と比較して溶媒シフトを見積もった。

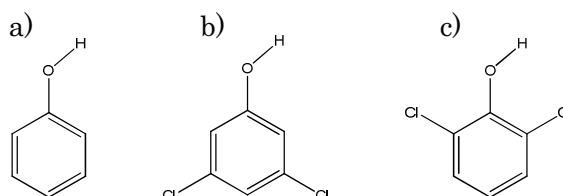


図 1 フェノール類の構造

a)フェノール (pKa=9.95)²⁾

b)3,5-ジクロロフェノール (pKa=8.19)²⁾

c)2,6-ジクロロフェノール (pKa=6.79)²⁾

【結果と考察】四塩化炭素及びベンゼン溶媒における各種フェノール類の OH 伸縮振動の第一倍音領域の吸収スペクトルを図 1 及び図 2 で示す。四塩化炭素溶媒中においては水素結合フリー種のバンドが一つだけであると考えられるが、ベンゼン溶媒中においては水素結合フリー種に加えて、低波数側に OH/ π 水素結合種によるバンドがあると考えられる。次に各種フェノール類の遷移波数に注目すると、どちらの溶媒でも酸性度が高いものほど低波数にシフトしていることが

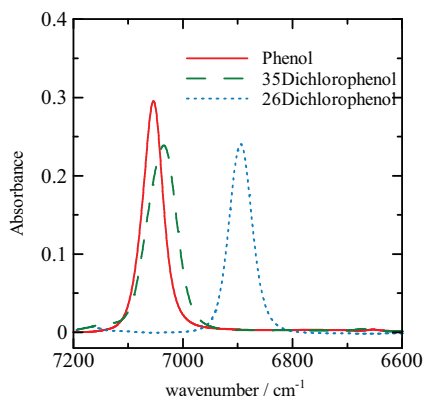


図 2 四塩化炭素溶媒における倍音領域

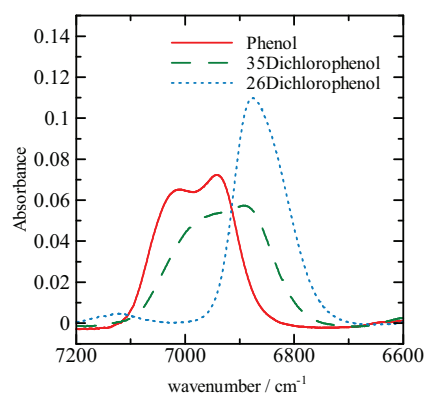


図 3 ベンゼン溶媒における倍音領域

分かった。バンド幅については、フェノールと比較して3,5ジクロロフェノールはブロードとなったが、2,6ジクロロフェノールはフェノールのそれと比較してほとんど変わらなかった。

次に溶媒シフト及びバンド幅を各振動量子数に対してプロットした結果を図3及び図4に示す。図3の溶媒シフトの大きさの変化は概ねに線形に変化したが、図4のバンド幅の大きさの変化は非線形に変化した。したがって、溶媒シフトについてはBuckinghamによって提案されたモデルに従っていることが示唆されるが、バンド幅についてはそうはいえない結果が示唆された。この要因についてはカーブフィッティングによる解析におけるフィットしたバンドの数やフィットする線形に問題があると考えられる。バンドの数については、ベンゼン溶媒ではバンド数は二つであると仮定してカーブフィッティングによる解析を行ったが二次微分の結果より、完全には二つではないことが示唆された。次に

フィットする線形について、

Buckinghamによって提案されたモデルでは観測される線形をガウス関数だと仮定しているが、実際に観測されるOH伸縮振動遷移ではバンド幅が小さくなると、その線形はローレンツ型に近くなった。これら二つの要因がバンド幅における非線形の変化の要因であると考えているが、現在は溶媒の π 塩基性を変化させることや温度変化の差スペクトルによる解析を行うことでこの要因について調べている。発表では、溶媒をトルエンやメシチレンに変えた時に得られた溶媒シフト及びバンド幅の変化についての結果も報告し、温度変化についての議論も行う。

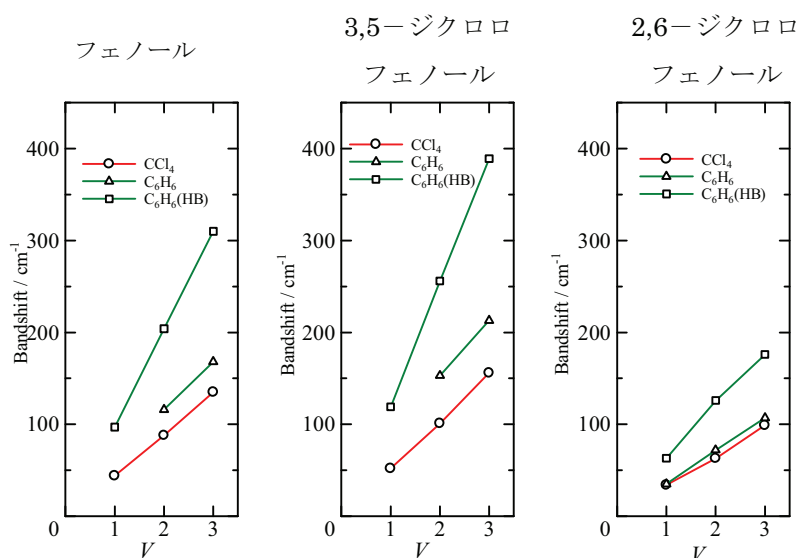


図3 振動量子数に対する溶媒シフトの変化

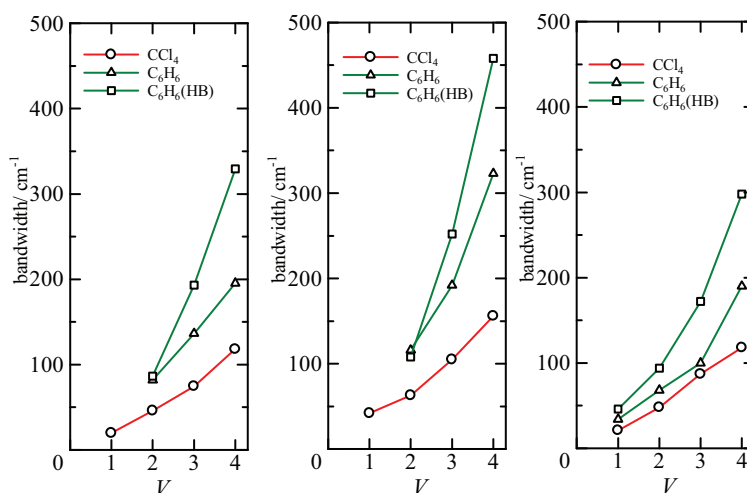


図4 振動量子数に対するバンド幅の変化

1) A.D. Buckingham, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 753 (1960).

2) Henryk Retajczak, *The Journal of Physical Chemistry.* **76**, 21 (1972).