

4P019

## Pyrrole の NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度への NH--- $\pi$ 水素結合形成の作用

(関学理工<sup>1</sup>, 城西大理<sup>2</sup>, 放送大自<sup>3</sup>) ○二見能資<sup>1</sup>, 尾崎裕<sup>2</sup>, 濱田嘉昭<sup>3</sup>, 尾崎幸洋<sup>1</sup>

### 【序】

我々は今までに、水素結合形成や溶媒依存により、OH伸縮振動やNH伸縮振動の振動数や赤外吸収強度がどのように変化するか、実験と量子化学計算により調べてきた。たとえば、pyrrole分子は、pyridine分子とNH $\cdots$ N水素結合を形成すると、NH伸縮振動の振動数は低波数にシフトして、基本音の赤外強度は増加し、第一倍音は減少する[1]。しかし、溶媒依存では、低波数シフトするほど、基本音、第一倍音ともに強度が増加する。

今回、比較的弱い水素結合として知られる、NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した場合について、NH伸縮振動の振動数と赤外吸収強度について検討した。

### 【実験・計算】

Pyrrole、および、pyrrole $\cdots$ benzene会合体の安定な構造を量子化学計算によって求めた。これらのNH伸縮振動の基本音、倍音の振動数と遷移確率を得るために、基準振動座標軸上における分子振動の一次元のSchrödinger方程式を数値解析によって近似的に求めた。

$$H\psi_v(q) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} + V(q) \right] \psi_v(q) = E_v \psi_v(q)$$

構造最適化、基準振動解析、および、数値解析に必要な振動ポテンシャル上のSingle-point Energy、Dipole Momentの計算にはGaussian03 プログラムを用いた。

[1] Yoshisuke Futami et.al., *Chemical Physics Letters*, **482**, 320-324(2009).

## 【結果】

図1は、量子化学計算( B3LYP / 6-31G\* )によって得られた pyrrole...benzene 会合体の安定な構造である。NH... $\pi$  水素結合を形成していることが分かる。N-Hの原子間距離は 1.010 Åであった。会合体形成により、pyrroleのN-H原子間距離(1.008 Å)は微小に伸びた。

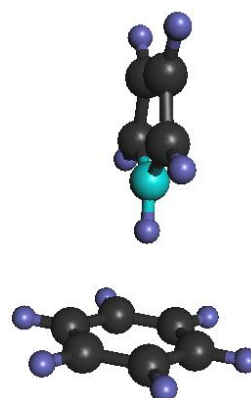


図1 構造最適化計算によって得られた pyrrole...benzene 会合体の安定な構造

表1は、NH伸縮振動の基本音、倍音の振動数、並びに、赤外吸収強度の計算結果の相対値である。Pyrrole...benzene 会合体は、pyrrole単量体に比べて低波数になり、そして、基本音と第一倍音の強度は、それぞれ、4倍と2/3になると計算された。これらの傾向は、pyrrole...pyridine 会合体と同様であるが、その作用は弱いことが示唆された。

v	Pyrrole		Pyrrole...Benzene		Pyrrole...Pyridine	
	v	int.	v	int.	v	int.
1	3528	1.00	3507	4.75	3235	31.28
2	6918	0.11	6874	0.07	6263	0.014

Wevenumber /  $\text{cm}^{-1}$

表1 PyrroleとPyrrole...Benzene、及び、Pyrrole...Pyridineの基本音、第一倍音の振動数と赤外吸収強度(Pyrroleの基本音で規格化)の計算値