

NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した Pyrrole の NH 伸縮振動の振動数と吸収強度
(熊本高専¹、城西大・理²、放送大・自³、関学・理工⁴)

○二見 能資¹、尾崎 裕²、濱田 嘉昭³、尾崎 幸洋⁴

Hydrogen-bonding effect on frequency and absorption intensities of NH stretching vibration of Pyrrole
by the quantum chemistry calculation

(Kumamoto NCT¹, Josai Univ.², Univ. of the Air³, Kwansei Gakuin Univ.⁴.)

○Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yoshiaki Hamada³, Yukihiro Ozaki⁴.

【序】

我々は近赤外領域に観測される倍音遷移に着目して、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動などの分子振動の振動数、及び、吸収強度に表れる分子間相互作用の影響を研究してきた[1-4]。その結果として、水素結合の形成が振動数を大きく低波数シフトさせ、基本音の赤外吸収強度を大きく増加されることはよく知られている通りであるが、非調和性が増加するにもかかわらず第一倍音の赤外吸収強度は減少することを実験結果と量子化学計算の結果を合わせて報告してきた。また、溶媒依存について、振動数と赤外吸収強度は溶媒の誘電率に依存し、より大きな誘電率をもつ溶媒中では振動数はより大きく低波数にシフトし、基本音・第一倍音は共にその吸収強度が増加することを報告してきた。これらの研究で、Benzene 溶媒中の Pyrrole の NH 伸縮振動の変化は、誘電率に依存した変化よりも、水素結合形成による変化に近い結果を得た。

本発表では、Acetylene、Ethylene、Benzene と NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成による Pyrrole の NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の変化についての量子化学計算の結果とその特徴について報告する。

【実験】

Acetylene、Ethylene、Benzene と NH $\cdots\pi$ 水素結合を形成した Pyrrole の安定な水素結合クラスターの構造を求めるために構造最適化計算を行い、安定であることを振動数計算によって確かめた。さらに、基準振動解析で求めた NH 伸縮振動モードについて振動ポテンシャル曲線、及び、ダイポールモーメント関数を求め、一次元 Schrödinger 方程式の数値解析によって、NH 伸縮振動の基本音、倍音の振動数と吸収強度を求めた。これらの量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用いて、BLYP3/6-311++G(3df,3pd)レベルで行った。

【結果】

図 1 に量子化学計算によって得られた Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの安定な構造を示す。

得られた NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの構造は、単分子の Pyrrole の N-H 原子間距離が 1.00 に比較して、N-H 原子間距離が 1.01 と少し長くなっており、水素結合を形成していることが分かる。この距離は、より強い水素結合と考えられる Pyrrole \cdots Pyridine の際の 1.02 と比較して少し短い、これは、Pyrrole \cdots Pyridine の安定化エネルギー約 25 kJ mol⁻¹ に比べて NH $\cdots\pi$ 水素結合が約 7-8 kJ mol⁻¹ と弱い相互作用のためである。

NH $\cdots\pi$ 分子間距離が約 2.6 Å であるが、Acetylene との分子間距離は他の 2 つよりも近い。また、安定化エネルギーを Ethylene と比較すると約 1 kJ mol⁻¹ も大きい。これは Acetylene の C-C 結合の三重結合性に由来すると考えられる。

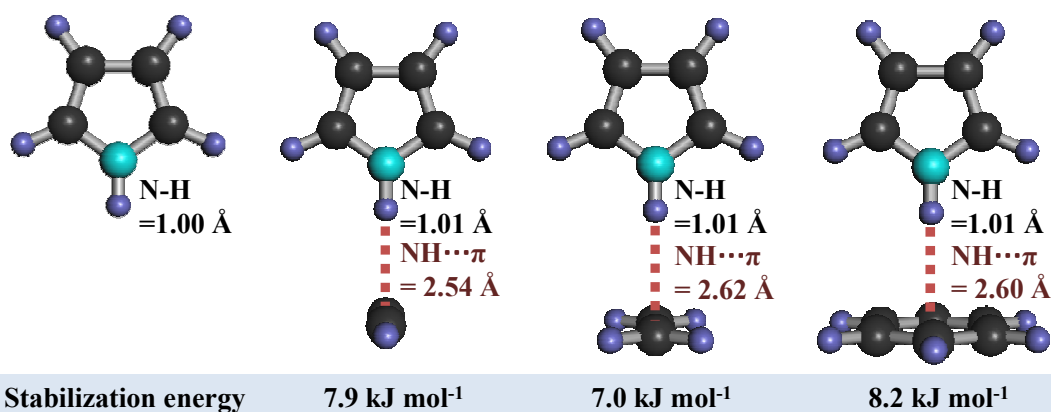


図 1 Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターの安定な構造。

表 1 に、図 1 に示した Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターと Pyridine との NH \cdots N 水素結合クラスターの NH 伸縮振動についての数値解析によって求めた振動数(cm⁻¹)と吸収強度をまとめた。

NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成によって、振動数が低波数シフトしていることが分かる。NH $\cdots\pi$ 水素結合によるシフトの大きさは、NH \cdots N 水素結合に比べて小さい。しかし、安定化エネルギーの大きさとのはっきりとした相関は見られず、Acetylene、Ethylene、Benzene の中では、Ethylene が最も低波数シフトを示すと見積もられた。

NH $\cdots\pi$ 水素結合の形成は、基本音 ν の吸収強度が数倍に増加させ、第一倍音 2ν は数分の一に減少させている。変化の大きさは小さいが、OH \cdots O、OH \cdots N、NH \cdots O、NH \cdots N などと同様の結果が得られた。その変化の大きさは、Benzene に比べて、Acetylene や Ethylene との NH $\cdots\pi$ 水素結合の方が大きく見積もられた。この違いは、Benzene が環状 π 電子雲の中心付近と水素結合した構造であることに対して、Acetylene や Ethylene は C-C 結合上の π 電子と水素結合した構造であることの違いであると考えられる。

表 1 Pyrrole 分子、及び、Acetylene、Ethylene、Benzene との NH $\cdots\pi$ 水素結合クラスターと Pyridine との NH \cdots N 水素結合クラスターの NH 伸縮振動の振動数(cm⁻¹)と吸収強度(Pyrrole の基本音で規格化)。

	Pyrrole			Pyrrole---Acetylene		Pyrrole---Ethylene		Pyrrole---Benzene		Pyrrole---Pyridine	
	Obs. ^a	Calc.		Calc.		Calc.		Calc.		Calc.	
	V	V	Int.	V	Int.	V	Int.	V	Int.	V	Int.
ν	3531	3539	1.000	3474	5.430	3470	5.461	3512	3.607	3206	23.780
2ν	6925	6943	0.057	6802	0.012	6791	0.010	6888	0.048	6200	0.003

[a] A. Go' mez-Zavaglia, R. Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 6953.

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320-324 (2009).

[2] T. Gonjo et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115**(35), 9845-9853 (2011).

[3] Y. Futami et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194-1198 (2011).

[4] 二見ら, 分子科学討論会 2010, 4P019.