

4B10

メチルピリジン誘導体と水素結合を形成した  
ピロールの NH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数と吸収強度

(熊本高専・生物化学<sup>1</sup>、城西大・理<sup>2</sup>、放送大・自<sup>3</sup>、関学・理工<sup>4</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>4</sup>

Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the overtone of NH stretching vibrations of

NH $\cdots$ N hydrogen bonding complexes of pyrrole $\cdots$ methylpyridine derivatives

(Kumamoto NCT<sup>1</sup>, Josai Univ.<sup>2</sup>, Univ. of the Air<sup>3</sup>, Kwansai Gakuin Univ.<sup>4</sup>)

○Yoshisuke Futami<sup>1</sup>, Yasushi Ozaki<sup>2</sup>, Yoshiaki Hamada<sup>3</sup>, Yukihiko Ozaki<sup>4</sup>

【序】

水素結合形成は、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動などの分子振動の基本音の赤外吸収強度を増大させることはとても良く知られている。これに対して、倍音の赤外吸収強度の変化はあまり知られていない。水素結合形成は、分子振動ポテンシャルの非調和性を増大させる。よって、倍音の観測が分子振動の非調和性に由来するならば、基本音と同様に、倍音の吸収強度も増大すると予想される。しかしながら、H.G. Kjaergaard らは、気相中の赤外・近赤外吸収スペクトルの解析から、水素結合クラスターの水素結合形成した OH 伸縮振動の観測は極めて難しいと報告している[1,2]。

我々は近赤外領域に観測される倍音の吸収に着目して、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溶液系での実験と量子化学計算の両面から研究してきた。分子間相互作用として、特に、水素結合形成と溶媒効果の違いを比較してきた。その結果、水素結合形成と溶媒効果では、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の倍音の吸収強度に与える影響が異なるという結果を得てきた。溶媒効果では、溶媒の誘電率の増大に伴って、基本音・倍音の吸収強度は共に増大した[3]。これに対して、水素結合形成は、基本音の吸収強度は増大するが第一倍音の吸収強度は減少した。その変化量は、強い水素結合として知られる NH $\cdots$ N 水素結合に比べて、弱い水素結合として知られる NH $\cdots$  $\pi$  水素結合は小さいものであった [4,5]。

この傾向について一般性を得るために、ピリジン環にメチル基を持つメチルピリジン誘導体との NH $\cdots$ N 水素結合クラスターについて、クラスター構造と NH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数及び、吸収強度の関係を調べた。本発表では、量子化学計算の結果を中心に報告する。

【実験】

構造最適化計算によって、メチルピリジン誘導体(4-methylpyridine、2,6-dimethylpyridine、3,5-dimethylpyridine、2,4,6-trimethylpyridine、3,4,5-trimethylpyridine)と NH $\cdots$ N 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た。基準振動数計算によって、その構造が安定であることを確かめた。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、双極子モーメント関数を求め、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、計算レベルは BLYP3/6-311++G(3df,3pd)で行った。

## 【結果】

図1に量子化学計算によって得られたピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターの安定な構造を示す。

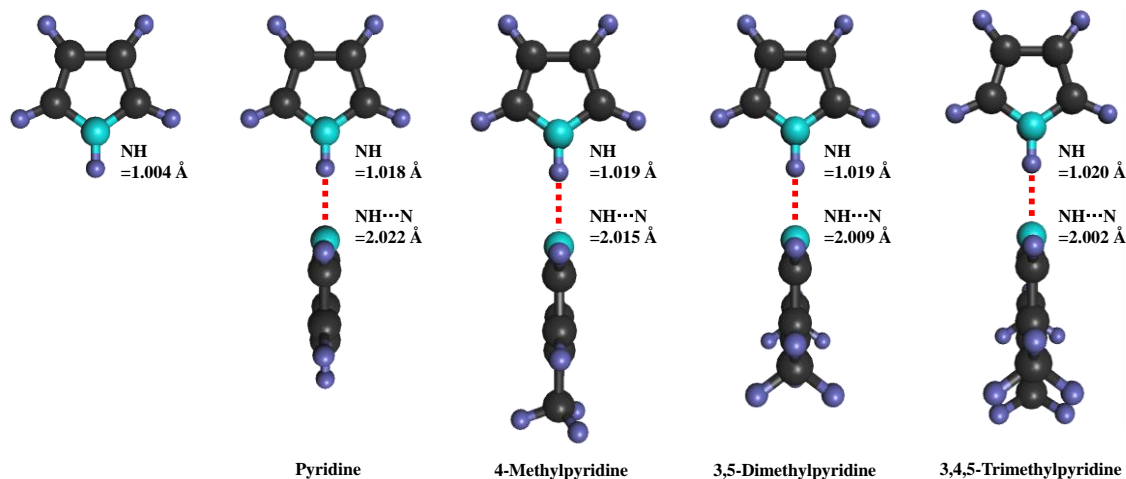


図1 ピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターの安定な構造。

構造最適化計算によって得られた水素結合クラスター構造をピロール分子と比較すると、水素結合形成によって、NH結合間の原子間距離が伸びていることが分かる。これは、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体ほど顕著であることが分かった。さらに、NH…N原子間距離は逆に、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体ほど短くなっている。

表1に、図1に示したピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターのNH伸縮振動の一次元Schrödinger方程式の数値解析によって得られた基本音と第一倍音の振動数( $\text{cm}^{-1}$ )と吸収強度をまとめた。メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体との水素結合形成は、NH伸縮振動の基本音、第一倍音の振動数をともにより低波数シフトさせることが分かる。これは、NH結合間距離とも相関する。加えて、メチル基をより多く含むメチルピリジン誘導体との水素結合形成は、基本音、第一倍音ともに吸収強度がより増大する傾向が見られた。

表1 ピロール分子及び、メチルピリジン誘導体とのNH…N水素結合クラスターのNH伸縮振動の基本音及び、第一倍音の振動数 ( $\text{cm}^{-1}$ )と吸収強度 (Pyrroleの基本音で規格化)。

v	Pyrrole			Pyrrole... Pyridine		Pyrrole... 4-Methylpyridine		Pyrrole... 3,5-Dimethylpyridine		Pyrrole... 3,4,5-Trimethylpyridine	
	Obs. [a]	Calc.		Calc.		Calc.		Calc.		Calc.	
	v	v	Int.	v	Int.	v	Int.	v	Int.	v	Int.
1	3531	3539	1.000	3206	23.780	3190	26.245	3179	26.716	3165	28.877
2	6925	6944	0.057	6200	0.003	6164	0.004	6139	0.005	6107	0.005

[a] Andrea Gómez-Zavaglia and Rui Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6953 (2004).

- [1] G. R. Low and H.G. Kjaergaard, *The Journal of Chemical Physics*, **110**, 9104 (1999).
- [2] D.L. Howard and H.G. Kjaergaard, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 10245-10250 (2006).
- [3] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M.J. Wojcik, Y. Ozaki, *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194-1198 (2011).
- [4] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, M.J. Wojcik, Y. Ozaki, *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320-324 (2009).
- [5] Y. Futami, Y. Ozaki, Y. Hamada, Y. Ozaki, *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).