

## ピリジン溶媒中のメタノールの赤外/近赤外吸収スペクトル

(熊本高専・生物化学<sup>1</sup>, 城西大・理<sup>2</sup>, 関西学院・理工<sup>3</sup>)○ 二見 能資<sup>1</sup>, 尾崎 裕<sup>2</sup>, 尾崎 幸洋<sup>3</sup>

## Infrared / near-infrared absorption spectrum of methanol in a pyridine solvent

(NIT, Kumamoto College<sup>1</sup>, Josai Univ.<sup>2</sup>, Kwansei Gakuin Univ.<sup>3</sup>)Yoshisuke Futami<sup>1</sup>, Yasushi Ozaki<sup>2</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>3</sup>

【序】 赤外/近赤外吸収スペクトルには分子振動遷移が観測される。分子振動は分子間相互作用の影響を強く受けるため、赤外/近赤外吸収スペクトルにはその作用が顕著に反映される。水素結合の形成はOH伸縮振動やNH伸縮振動の基本音の振動数を低波数シフトさせ、吸収強度を増大することはよく知られている。また、我々は今までに水素結合の形成がOH伸縮振動やNH伸縮振動の第一倍音の振動数を低波数シフトさせ、吸収強度を減少させることを示してきた [1-3]。本研究では、ピリジン中にメタノールを溶かして測定した赤外/近赤外吸収スペクトル、特にメタノールのOH伸縮振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度について報告する。

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320 (2009).[2] Y. Futami et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194 (2011).[3] Y. Futami et al., *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).

【実験】 ピリジン (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) 溶媒、四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) 溶媒で希釈されたメタノール (CH<sub>3</sub>OH) の赤外/近赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外/近赤外吸収分光光度計 (日本分光社製 FT-IR6000SS) を用いた。赤外領域はATR法、近赤外領域は溶液セルを用いて測定した。溶液セルは石英セル (セル長 2 mm, 10 mm) を用いた。

測定された赤外/近赤外吸収スペクトルを量子化学計算法によって求めたメタノールの赤外/近赤外吸収スペクトルパターンと比較した。量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用いた。主な計算レベルは B3LYP/6-311++G(3pd,3df) である。

【結果】 図1にメタノール・ピリジン混合溶液の赤外吸収スペクトル (右) と近赤外吸収スペクトル (左) を示した。混合比はメタノール:ピリジン=10:0 ~ 0:10 である。混合比に伴いスペクトル中の吸収ピークの強度比の変化が観測されている。

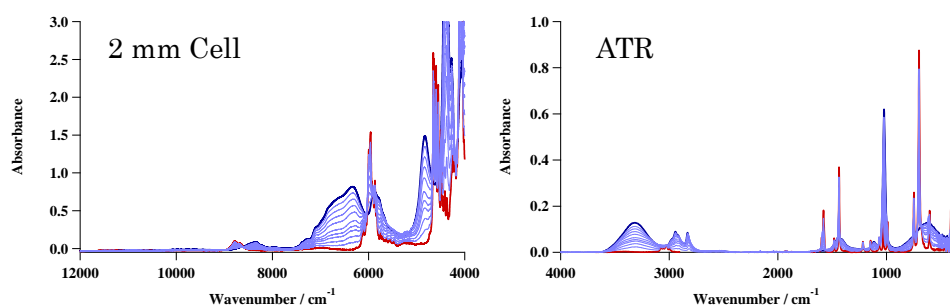


図1. メタノール・ピリジン混合溶液の赤外吸収スペクトル (右) と近赤外吸収スペクトル (左) 混合比 (メタノール:ピリジン=10:0 ~ 0:10)

図2にメタノール・ピリジン混合溶液及び、メタノール・四塩化炭素混合溶液の赤外吸収スペクトルのOH伸縮振動の基本音領域を示した。それぞれ水素結合を形成していると思われるOH伸縮振動ピークのみが観測されている。図3に同濃度の混合溶液の近赤外吸収スペクトルのOH伸縮振動の第一領域を示した。(A)(B)のそれぞれのスペクトルには、水素結合を形成しているOH伸縮振動が観測されている。さらに、四塩化炭素溶液のスペクトル(B)では、メタノール濃度が低い際は水素結合を形成していないOH伸縮振動(矢印)が明確に観測されている。しかし、ピリジン溶媒のスペクトル(A)では明確には観測されていない。

図4に、メタノール濃度が低濃度でのメタノール・ピリジン混合溶液の近赤外吸収スペクトル(A)を示した。濃度を薄くしても水素結合を形成していないOH伸縮振動がはっきりとは観測されない。これは、メタノールとピリジンが水素結合を形成する為であると考えられる。図4(B)にメタノール・ピリジン混合溶液からピリジンの吸収を差し引いた差スペクトルを示した。水素結合を形成したOH伸縮振動の第一倍音と思われる吸収(矢印)が明確に示されている。

量子化学計算法で求めたメタノール・ピリジン会合体の安定な構造を図5に示した。この構造についてOH伸縮振動の基本音、第一倍音の振動数と吸収強度を計算した。計算結果と観測されたピークの振動数を表1にまとめた。計算結果と実験結果は良く一致した。

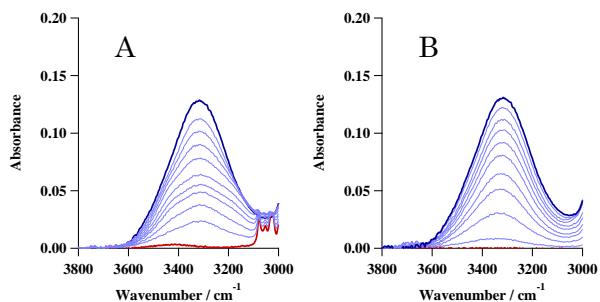


図2. 赤外吸収スペクトル (ATR)  
A: メタノール・ピリジン混合溶液  
B: メタノール・四塩化炭素混合溶液

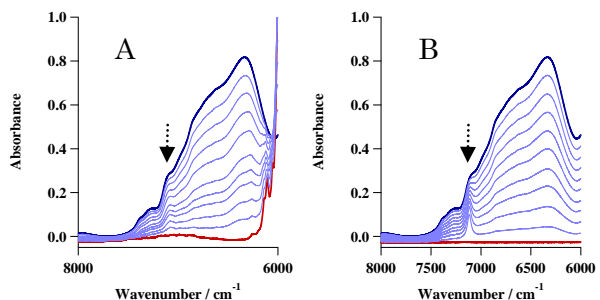


図3. 近赤外吸収スペクトル (2 mm Cell)  
A: メタノール・ピリジン混合溶液  
B: メタノール・四塩化炭素混合溶液

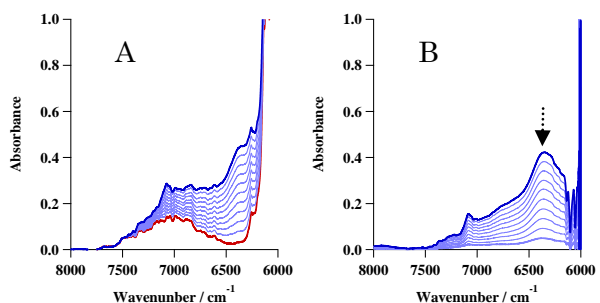


図4. 近赤外吸収スペクトル (10 mm Cell)  
A: メタノール・ピリジン混合溶液  
混合比 (メタノール:ピリジン=1:0 ~ 0:10)  
B: 差スペクトル  
[メタノール・ピリジン混合溶液]-[ピリジン溶液]

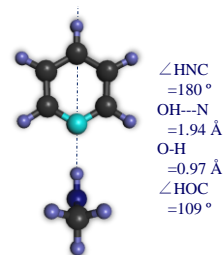


図5. メタノール・ピリジン会合体の構想最適化計算の結果

表1. メタノールのOH伸縮振動の基本音・第一倍音の振動数

v	Wavenumber / cm <sup>-1</sup>	
	Obs.	Calc.
1	3316	3314
2	6364	6380