

1B13

pyridine 溶媒中の pyrrole の NH 伸縮振動の基本音・倍音の吸収強度

(熊本高専・生物化学¹, 城西大・理², 関西学院・理工³)

○ 二見 能資¹, 尾崎 裕², 尾崎 幸洋³

Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the first overtone of NH stretching vibrations of pyrrole in pyrdine solution

(NIT, Kumamoto College¹, Josai Univ.², Kwansei Gakuin Univ.³)

Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yukihiro Ozaki³

【序】 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。強い分子間相互作用であ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。我々は以前に、ピロール-ピリジン水素結合会合体の形成したピロールの NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度は観測が困難な程に減少することを報告した[1,2]。我々はピロールの NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度が、ピリジンと水素結合形成によってどの程度に減少するのかを確かめるために、ピリジン溶媒中のピロールの赤外/近赤外吸収スペクトルを調べた。

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

[2] Y. Futami et al., *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).

【実験】 ピリジン (C₅H₅N) 溶媒で様々な濃度で希釈されたピロール (C₄H₄NH) 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。溶液セルには石英セル (セル長 2 mm, 10 mm)、フッ化カルシウムセル (セル長 0.025 mm) を用いた。

測定された赤外/近赤外吸収スペクトルは、四塩化炭素 (CCl₄) 溶媒中のピロールの赤外/近赤外吸収スペクトルと比較した。また、量子化学計算法によって求めたピロール及びピロール-ピリジン会合体の赤外/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。基本音、倍音の振動数と吸収強度は NH 伸縮振動の一次元の Schrödinger equation の数値解析によって算出した。

【結果】 Fig. 1 にピリジン溶媒中のピロールの赤外近赤外吸収スペクトルの濃度依存を示した。濃度は 0.0 から 0.5 M である。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。ピロール濃度に依存した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。

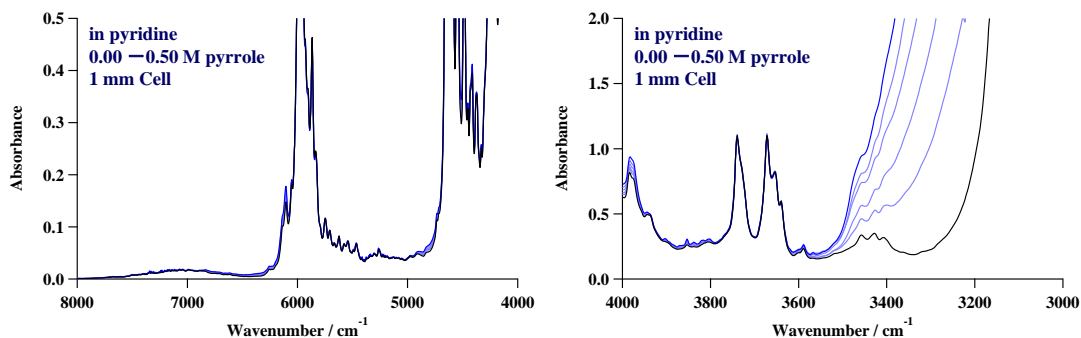


Fig. 1 ピリジン溶媒中のピロールの赤外・近赤外吸収スペクトルの濃度依存 (濃度: 0.10 – 0.50 M, 1 mm Cell)

Fig. 2 にピリジン溶媒中のピロールの赤外吸収スペクトルからピリジンの赤外吸収スペクトルを差し引いた差スペクトルを四塩化炭素溶媒中のピリジンのスペクトルと比較して示した。ピリジンの濃度に依存した増大する吸収ピークが 3227 cm^{-1} にはっきりと観測された。観測されたこのピークは四塩化炭素溶媒中と比較して、主に水素結合形成したピロールのNH伸縮振動の基本音であると帰属される。

Fig. 3 にピリジン溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトルからピリジンの近赤外吸収スペクトルを差し引いた差スペクトルを四塩化炭素溶媒中のピロールのスペクトルと比較して示した。四塩化炭素溶媒中と比較して、水素結合形成したピロールのNH伸縮振動の第一倍音の吸収ピークと思われる吸収が 6338 cm^{-1} に観測されていることが分かる。

Fig. 2 と 3 に観測されている吸収ピークの帰属を明確にするために量子化学計算による結果と比較を行った。図4に量子化学計算法で求めたピロール-ピリジン会合体の安定な構造を示した。NH-N水素結合形成していることが分かる。

この構造についてNH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。この計算結果と観測されたピークの振動数をTable 1にまとめた。計算結果は実験結果とおおよそ一致している。これにより、観測された吸収ピークがそれぞれ、水素結合形成したNH伸縮振動の基本音と第一倍音であることが確かめられた。

以上より、水素結合形成したNH伸縮振動の第一倍音の吸収を観測して帰属した。そして、その吸収強度が非常に弱いことを確認した。

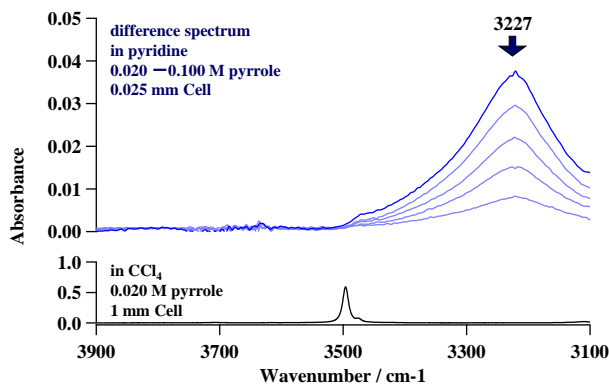


Fig. 2 (上)ピリジン溶媒の赤外吸収スペクトルを差し引いたピリジン溶媒中のピロールの赤外吸収スペクトル。(下)四塩化炭素溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル

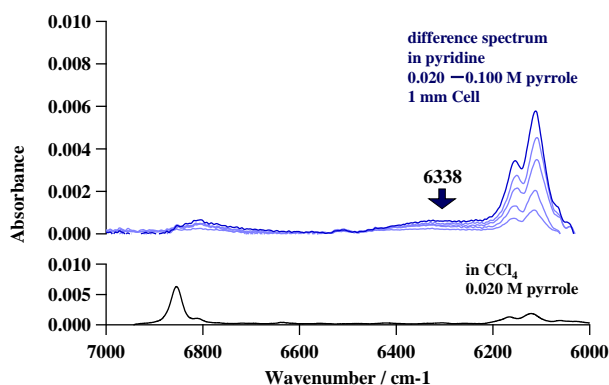


Fig. 3 (上)ピリジン溶媒の近赤外吸収スペクトルを差し引いたピリジン溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル。(下)四塩化炭素溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル

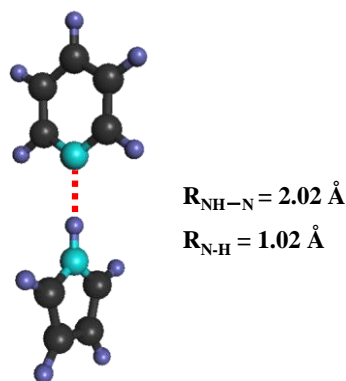


Fig. 4 pyrrole-pyridine 水素結合会合体の安定な構造

Table 1 pyrroleのNH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数

	fundamental / cm^{-1}	first-overtone / cm^{-1}
<i>pyrrole monomer</i>		
^[1] In CCl_4	3497	6856
^[1] B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3539	6944
<i>pyrrole-pyridine complex</i>		
^[1] In CCl_4	3265	—
^[1] B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3206	6200
<i>This work</i>		
In Pyrrole	3227	6338