

2-propanol-pyridine水素結合会合体のOH伸縮振動の 基本音・倍音の吸収強度

熊本高等専門学校

○寺本真平, 松田 潤也, 二見 能資

Absorption intensity of fundamental and first overtone of OH stretching vibration of 2-propanol-pyridine complex

○Shinpei Teramoto, Junya Matsuda, Yoshisuke Futami

National Institute of Technology, Kumamoto College, Japan

【Abstract】

Near-infrared /infrared spectra of 2-propanol were measured in pyridine solution and in CCl₄ solution. The first-overtone of the OH stretching vibration of 2-propanol was observed clearer peak in CCl₄ solution, however, it was not observed in pyridine solution. Near-infrared spectrum of 2-propanol in pyridine solution was observed broad peak at 6381 cm⁻¹. The broad peak was expected as 2-propanol-pyridine hydrogen-banding complex. Theoretical calculations results of frequency of the OH stretching modes of free 2-propanol and 2-propanol-pyridine complex were compared with experimental results, and the observed broad peak was assigned to 2-propanol-pyridine hydrogen-banding complex.

【序】

赤外吸収スペクトルに観測されるアルコール分子等のOH伸縮振動の振動数と吸収強度は、分子間相互作用によって変化することが知られている。特に、水素結合形成に伴う基本音の振動数と吸収強度の変化は数多くの研究例が知られており、低波数シフトに伴う吸収強度の増大は水素結合形成の根拠にもされている。これに対して、水素結合形成に伴うOH伸縮振動の第一倍音の振動数と吸収強度の変化に関する研究例は少ない。我々は溶媒中のアルコール分子のOH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を研究してきた [1-3]。本研究では、2-propanolをpyridine溶媒中に溶解して2-propanolとpyridineが水素結合した2-propanol-pyridine水素結合会合体のOH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を調べた結果を報告する。

【実験】

CCl₄溶媒およびpyridine溶媒に溶解した2-propanolの赤外近赤外吸収スペクトルを測定した。赤外近赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光社製 FT/IR6100SS)を用いた。セルには赤外用石製セルを用い、セル長は1 mmまたは、10 mmを用いた。分解能は4 cm⁻¹、積算回数は32回である。また、水素結合モデルによる量子化学計算を行い、実験によって得られた2-propanol-pyridine水素結合会合体のOH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度と比較した。構造最適化計算によって2-propanol-pyridine水素結合会合体の安定な構造を求め、基準振動解析計算によってOH伸縮振動の振動モードを得た。振動モードの上の約100点のエネルギー計算を行い、振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数を得て、one-dimensional Schrödinger equationの数値解析によってOH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を見積った。量子化学計算にはGaussian 09プログラムを用いた。計算レベルはB3LYP/6-311++G(3df,3pd)である。

【結果・考察】

Fig.1 に CCl_4 溶媒中と pyridine 溶媒中に溶解した 2-propanol の OH 伸縮振動の基本音領域の赤外吸収スペクトルを示した. 溶液中の 2-propanol の濃度は, それぞれ, 0.01M, 0.02M, 0.03M である. CCl_4 溶媒中の 2-propanol の OH 伸縮振動の基本音の振動数は 3626 cm^{-1} 付近に観測された. これに対して, pyridine 溶媒中の 2-propanol の OH 伸縮振動の振動数は 3322 cm^{-1} 付近に観測され, 約 300 cm^{-1} の低波数シフトが観測された. また, CCl_4 溶媒中での吸収強度に対して, pyridine 溶媒中の吸収強度は 17 倍に増加した. この変化から, pyridine 溶媒中では, 2-propanol は pyridine と水素結合形成していると考えられる.

Fig.2 に 2-propanol の OH 伸縮振動の第一倍音領域の近赤外吸収スペクトルを示した. 2-propanol の OH 伸縮振動の第一倍音の振動数は, CCl_4 溶媒中では 7081 cm^{-1} 付近に明確に観測された. これに対して, pyridine 溶媒中でははっきりとした吸収ピークは観測されていないが, 6381 cm^{-1} 付近に 2-propanol の濃度の増加に依存して吸収強度の増大が見られた. きわめてブロードであるが, この吸収が OH 伸縮振動の第一倍音であると帰属した. CCl_4 溶媒中に比べて, pyridine 溶媒中の吸収強度は, 約 $1/3$ と減少した. 2-propanol の OH 伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を Table 1 にまとめた.

Fig.3 に量子化学計算によって得られた 2-propanol-pyridine 水素結合会合体の安定な構造を示した. OH-N 間距離から水素結合を形成していることが分かる. この構造について OH 伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を計算した結果を Table 2 にまとめた. 実験結果と比較すると振動数はよく一致した. また, 吸収強度は, 基本音は増大し, 第一倍音は減少する傾向は一致した.

【参考文献】

- [1] Y.Futami *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 5580-5586 (2016).
 [2] 寺本 真平, 二見 能資 *et al.*, 平成 28 年度日本分光学会年次講演会, P43 (2016).
 [3] 二見 能資 *et al.*, 第 9 回分子科学討論会 2015 東京, 2C09 (2015).

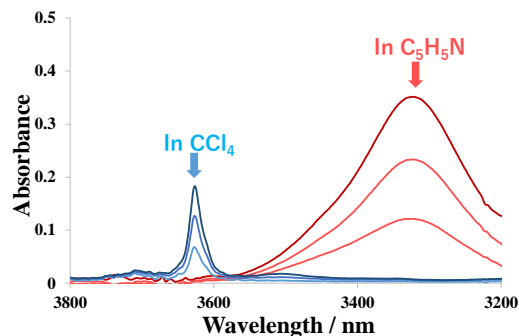


Fig. 1. IR spectra of 2-propanol in solutions.

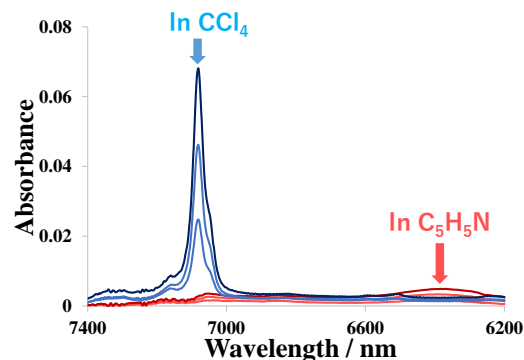


Fig. 2. NIR spectra of 2-propanol in solutions.

Table 1. Observational result of frequencies and intensities.

v	CCl_4		$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	
	v / cm^{-1}	Int.	v / cm^{-1}	Int.
1	3626	1.00	3322	16.99
2	7081	0.07	6381	0.02

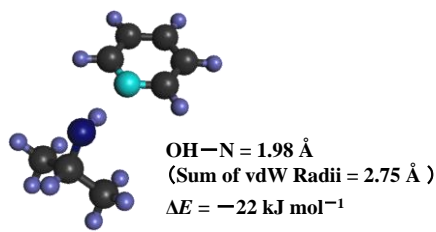


Fig. 3. Stabilized structure of 2-propanol-pyridine complex.

Table 2. Calculation result of frequencies and intensities.

v	2-propanol		2-propanol - pyridine	
	v / cm^{-1}	Int.	v / cm^{-1}	Int.
1	3638	1.00	3320	77.35
2	7111	0.22	6395	0.05