

Co(II)との相互作用による*N*-メチルホルムアミドの分子内振動の変化¹九大院理○竹下快仁¹, 引石宜孝¹, 大橋和彦¹A Change in Intramolecular Vibrations of *N*-methylformamide on the Interaction with the Co(II) Ion○Hayato Takeshita¹, Nobutaka Hikiishi¹, Kazuhiko Ohashi¹¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Infrared (IR) spectra are measured for neat liquid of *N*-methylformamide (NMF) and NMF solutions of Co(ClO₄)₂ at concentrations of 0.2–1.2 M. The spectra show absorption bands due to stretching vibration of the CO group (ν_{CO}) of NMF in the 1600–1750 cm⁻¹ region. The ν_{CO} band of neat NMF and NMF solutions can be decomposed into two and four components, respectively. Lower-frequency components centered at 1647 and 1658 cm⁻¹ are assignable to NMF molecules bound to Co(II). Detailed analyses of the IR spectra with the aid of DFT calculations are helpful in understanding the effect of the Co(II) ion and neighboring NMF molecules on ν_{CO} and other intramolecular vibrations of NMF.

【序論】 生理的条件下において、遷移金属イオンは主としてアミノ酸、ペプチド、タンパク質と強く結合することが知られ、その相互作用様式は多種多様である。我々の研究グループでは分子骨格にアミド基を持つホルムアミド(FA)及び *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)について、これらの溶媒に Co(II)イオンを添加した溶液の赤外スペクトルを測定することによって、金属イオンとの相互作用が溶媒の分子内振動に及ぼす影響について調査してきた[1,2].

これらの系についてより詳細な情報を得るために今回、*N*-メチルホルムアミド(NMF)に着目した。NMFの構造を図1に示す。

NMFは、FAとDMFの中間的な構造を持ち、それら2つの分子と同様に中性型と双性イオン型の共鳴構造で記述される。気相中では中性型の寄与が大きいのに対して、液体中では双性イオン型の寄与が大きいと考えられる。本研究では赤外分光法及び量子化学計算により溶液中におけるCo(II)イオンがNMFの分子内振動に及ぼす影響について調査した。

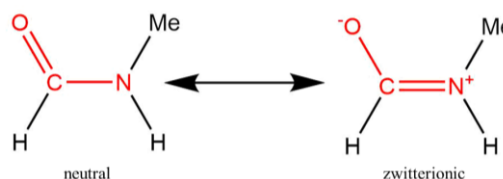


Fig. 1. Resonance structures of NMF.

【手法】 Co(ClO₄)₂のNMF溶液についてATR(attenuated total reflection)法により赤外スペクトル(JASCO FT/IR-4100)を測定した。また、密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。溶媒効果はPCM(polarizable continuum model)法により考慮した。

【結果・考察】 純粋NMF及びCo(ClO₄)₂のNMF溶液(0.2–1.2 M)のATR-IRスペクトルを図2に示す。以下の2領域において溶質濃度の増加に伴う顕著なスペクトルの変化が確認できる。

1. 1600–1750 cm⁻¹領域におけるNMFのCO伸縮振動(ν_{CO})バンドの極大位置が低波数にシフトする。

2. 1350–1400 cm^{-1} 領域におけるNMFのCH変角振動(δ_{CH})バンドの低波数側に新しいバンドが現れる。

まず初めに, 1の ν_{CO} 領域のスペクトル変化について解析を行うため, ガウス関数を用いた成分分解を行った. 純粋NMF及び1.2 M溶液の結果を図3に示す. 純粋NMFの ν_{CO} バンドを, 1669 cm^{-1} に中心を持つ成分1(青線)と1657 cm^{-1} に中心を持つ成分2(緑線)の2成分に分解した. このことから純溶媒中のNMF分子のCO基の状態を2種類に区分けすることができると考えられる. 次に, 1.2 M溶液の ν_{CO} バンドを, 純粋NMFの2成分に1658 cm^{-1} に中心を持つ成分3(橙線)と1647 cm^{-1} に中心を持つ成分4(赤線)を加えた4成分に分解した. この4成分を用いて0.2–0.7 Mの溶液の ν_{CO} バンドを成分分解した結果, それぞれの溶液においてスペクトルの形状を良く再現することができた. 各成分の積分強度を溶液濃度に対してプロットしたものを図4に示す. 濃度の増加に伴い, 成分1, 成分2は減少し, 成分3, 成分4は増加する. これらの結果は, 純溶媒において存在する2種類の成分が, 溶質の影響を受けて共に低波数シフトしたものであると解釈できる.

今後は, 理論計算を行うことにより, NMF分子の周囲の環境と ν_{CO} のシフトとの関係を解明する.

【参考文献】

- [1] 引石, 大橋, 関谷, 第9回分子科学討論会, 1P070.
 [2] 竹下, 関谷, 大橋, 第10回分子科学討論会, 2P078.

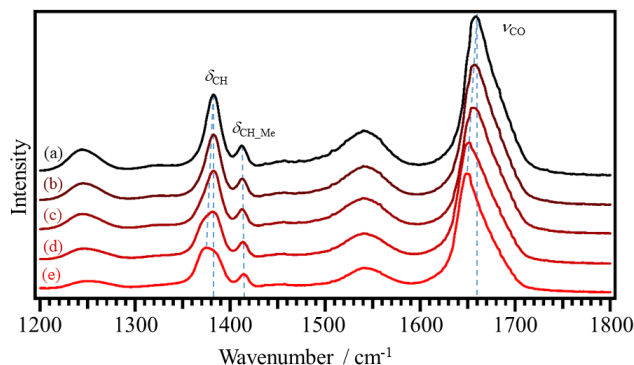


Fig. 2. ATR-IR spectra of neat NMF and NMF solutions of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$: (a) neat NMF, (b) 0.2 M, (c) 0.4 M, (d) 0.7 M, and (e) 1.2 M solutions.

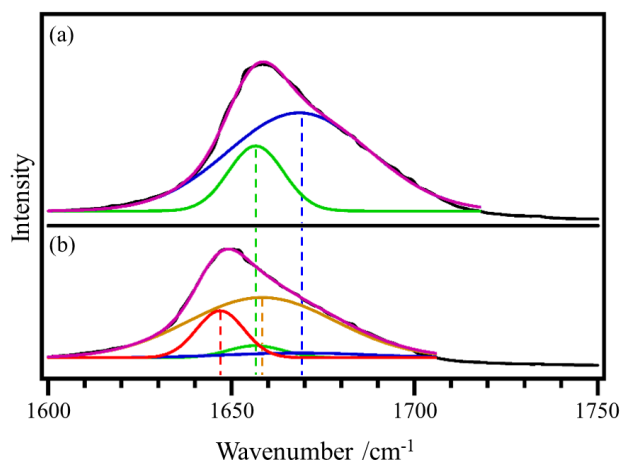


Fig. 3. Decomposition of the ν_{CO} band into 2-4 components: (a) neat NMF and (b) 1.2 M solution.

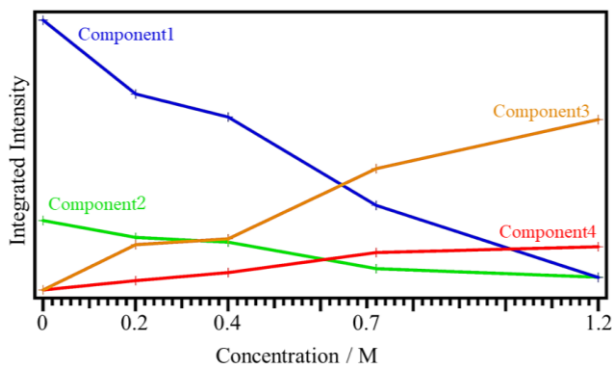


Fig. 4. Integrated intensity of each component as a function of the concentration of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$.