

水素結合形成とOH伸縮振動の倍音の吸収強度に関する考察

¹熊本高専, ²城西大理, ³関学理工
○二見 能資¹, 尾崎 裕², 尾崎 幸洋³

Study on hydrogen bonding effect on absorption intensities of first overtones of OH stretching vibration

○Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yukihiro Ozaki³

¹ Department of Biological and Chemical Systems Engineering, NIT, Kumamoto College, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, Japan

³ Department of Chemistry, School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, Japan

【Abstract】

It is well known that the formation of XH—Y hydrogen bonds increases the absorption intensity of the fundamental band, however, it is very difficult to observe the first overtone for the stretching mode of a hydrogen bonded OH (NH) group. We were investigated absorption intensity changes and frequency shifts of the fundamental and first overtone for the OH stretching vibration of alcohol molecular upon the formation of hydrogen-bonding complex. And the absorption intensity was calculated from the vibrational wave functions and the dipole moment functions. The relation between infrared absorption intensity with hydrogen bonding formation and a change in vibrational potential function and dipole moment function by hydrogen bonding complex was considered.

【序】

分水素結合形成が分子振動の基本音や倍音の振動数や吸収強度を大きく変化させることはよく知られている。我々は methanol 分子などの分子の OH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数と吸収強度と水素結合形成の関係を赤外・近赤外吸収スペクトルと量子化学計算の結果を合わせて検討してきた[1-2]。その結果、低波数シフトに伴う基本音の吸収強度は増大し、第一倍音の吸収強度は減少するという変化の傾向は、有機溶媒との相互作用に伴う低波数シフトの傾向とは異なることを報告してきた。本発表では、今までの結果を踏まえて、水素結合形成に伴う OH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数と吸収強度に関する考察を報告する。

【実験】

methanol 分子などのアルコール分子を、CCl₄ 溶媒や pyridine 溶媒などに溶解して赤外/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分光光度計 (JASCO 社製 FT/IR6100SS) を用いた。溶液セルには赤外用石英製セル (1 mm, 10 mm) を用いた。分解能は 4 cm⁻¹, 積算回数は 32 回である。観測された OH 伸縮振動の吸収ピークの中心振動数と面積強度を。OH 伸縮振動ポテンシャル関数に Morse ポテンシャル関数を仮定して、測定結果に基づき振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数を見積った。そして、水素結合の形成前後の変化を調べた。また、水素結合形成モデルによる量子化学計算によって、methanol—pyridine 水素結合形成に伴う振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数の変化と比較した。OH 伸縮振動モード上の約 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た。得られた振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数を用いた One-dimensional Schrödinger equation の数値解析によって基本音と倍音の振動数と吸収強度を見積った。量子化学計算には Gaussian09 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 溶液と pyridine 溶液に溶解した methanol 分子の 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。これらの溶媒中の methanol 濃度は同じである。観測された OH 伸縮振動の振動数と吸収強度は、溶媒によって大きく異なることが分かる。振動数の大きな低波数シフトと吸収強度の増大から、pyridine 溶媒中では、methanol は水素結合を形成していることが分かる。Fig.2 に同じ溶液の 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。 CCl_4 溶液では OH 伸縮振動の第一倍音が明確に観測されている。しかしながら、pyridine 溶媒中では、明確な吸収が観測されず、 6350 cm^{-1} 付近にブロードな弱い吸収が観測されるのみである。同様の結果は、他のアルコール分子でも得られている。

この水素結合形成による第一倍音の吸収強度の減少は、量子化学計算によっておおよそ再現された。第一倍音の吸収強度の減少傾向の要因を検討する為、methanol 分子と methanol-pyridine 水素結合会合体の OH 伸縮振動のポテンシャル曲線と双極子モーメント関数を比較した (Fig.3)。水素結合形成によって、ポテンシャル曲線の非調和性が増大していることが分かる。これより、第一倍音遷移の吸収強度が増大することが予想される。しかしながら、双極子モーメント関数の形状は、大きく反り返っている。この関数の形状は、Morse 関数を仮定した場合に基本音のみが観測され、倍音遷移が禁制遷移になる関数の形状に酷似している[3]。

この双極子モーメント関数の形状の違いを検討する為、O-H 間の原子間距離と電荷分布の関係を比較した (Fig.4)。methanol 単体では、結合距離の延長に伴い、電荷の偏りが小さくなるが、methanol-pyridine 会合体では、結合距離が延長に伴い電荷分布の偏りが大きくなり続けている。この電荷分布の偏りは、水素原子受容体 (N 原子) の存在によるものである。

以上より、水素結合形成に伴う第一倍音の吸収強度の減少は、Morse ポテンシャル近似の下では、必然であることが分かった。

【参考文献】

- [1] Y. Futami *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 5580-5586 (2016).
 [2] Y. Futami *et al.* *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).
 [3] H. Takahashi and S. Yabushita *et al.* *The Journal of Physical Chemistry A*, **119**, 4834-4845 (2015).

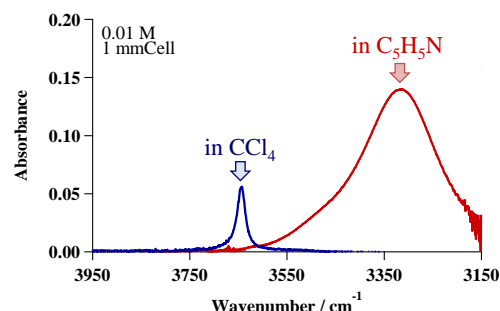


Fig. 1. IR spectra of methanol in solution.

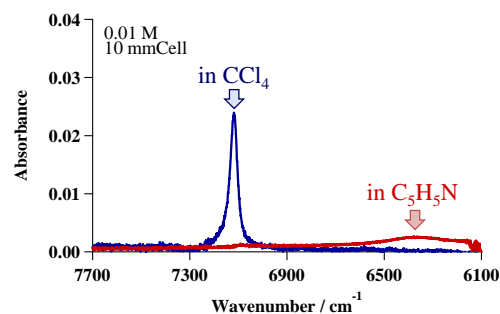


Fig. 2. NIR spectra of methanol in solution.

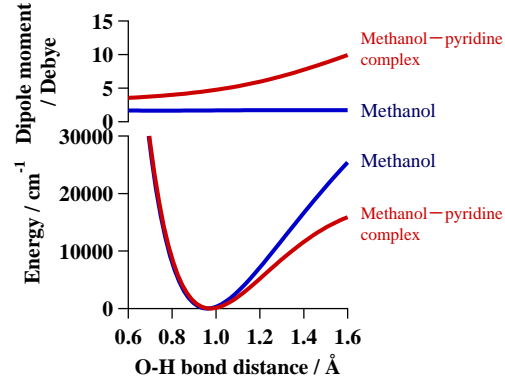


Fig. 3. Calculation results of vibrational potential energy curves and dipole moment function of OH stretching mode of methanol (free OH) and methanol-pyridine complex (H-bonding OH).

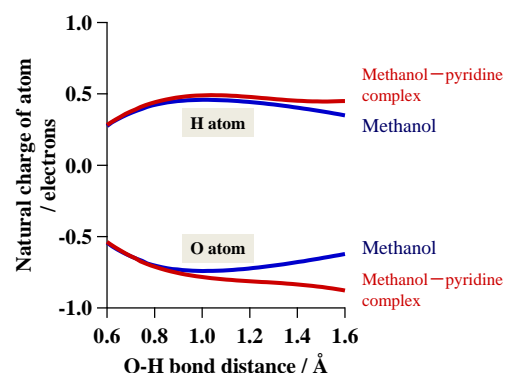


Fig. 4. Calculation results of natural charge of H atom and O atom and methanol and methanol-pyridine complex.