

## 塩素系有機溶媒がMethyl-*p*-HydroxybenzoateのOH伸縮振動の 第一倍音振動数と吸収強度に与える影響

熊本高等専門学校

○坂田衣央里, 松田潤也, 二見能資

### Absorption intensity of the first overtone of OH stretching vibration of Methyl *p*-hydroxybenzoate in chlorinated organic solvents

○Iori Sakata, Junya Matsuda, Yoshisuke Futami  
National Institute of Technology, Kumamoto College, Japan

#### 【Abstract】

One of antiseptics such as foods and cosmetics is methyl-*p*-hydroxybenzoate. The near-infrared / infrared absorption spectrum of methyl-*p*-hydroxybenzoate in chlorinated organic solvents ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) was measured. Relation between the frequency and absorption intensity of fundamental and first overtone of OH stretching vibration and the solvent parameters such as the dielectric constant was investigated. The frequencies of the OH stretching vibration were observed at the lower frequency as the solvent with the larger relative dielectric constant. The anharmonicity of OH stretching vibration showed a tendency to be small as observed at low frequencies.

#### 【序】

分子振動遷移は分子間相互作用の変化を鋭敏に反映する。特に、近赤外/赤外 (NIR/IR) 吸収スペクトルでは、OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の変化が顕著に表れる。我々は、NIR/IR 吸収スペクトルに観測された OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の振動数と吸収強度の溶媒依存性や水素結合形成による変化を報告してきた[1,2]。食品・化粧品などの防腐剤の一つに *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルがある (Fig.1) [3]。本報告では、塩素系有機溶媒に *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルを溶解して 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誘電率等の溶媒パラメータとの関係を報告する。

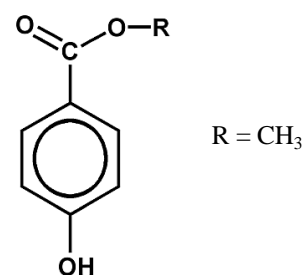


Fig.1 Molecular structure of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

#### 【実験】

*p*-ヒドロキシ安息香酸メチルを塩素系有機溶媒 ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) に溶解して NIR/IR 吸収スペクトルを測定した。溶液の濃度は  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  である。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。分解能は  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 積算回数は 32 回である。溶液セルには、赤外用石英セルを用いた。セル長は、1 mm または 10 mm である。

## 【結果と考察】

Fig. 2 に  $\text{CCl}_4$  溶媒に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの NIR/IR 吸収スペクトルを示した. *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 振動の吸収ピークは基本音は  $3600 \text{ cm}^{-1}$  付近に, 第一倍音は  $7150 \text{ cm}^{-1}$  付近に観測された.

Fig. 3 に塩素系有機溶媒中に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動の基本音領域の IR 吸収スペクトルを示した. それぞれのスペクトルのセル長は  $1 \text{ mm}$ , 濃度は  $0.001 \text{ mol L}^{-1}$  である. 吸収ピークの振動数と形状に違いが見られる. 最も高波数に観測された  $\text{CCl}_4$  溶液 ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ ) と最も低波数に観測された  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  溶液 ( $3561 \text{ cm}^{-1}$ ) では, 振動数の差は約  $40 \text{ cm}^{-1}$  であった.

これらの溶液の OH 伸縮振動の第一倍音領域の NIR 吸収スペクトルを Fig.4 に示した. セル長は  $10 \text{ mm}$  である. 吸収ピークの振動数の並びは基本音と同様であった.  $\text{CCl}_4$  溶液と  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  溶液の振動数の差は約  $60 \text{ cm}^{-1}$  の差があった.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  溶液では, 第一倍音の吸収ピークの形状は, 基本音に比べてブロードであった.

Table 1 に塩素系有機溶媒中に溶解した *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度をまとめた. 基本音では, 低波数に観測される程, 面積吸収強度は増加する傾向が見られた. これに対して, 第一倍音の振動数と面積吸収強度の関係に明確な相関は見られなかった. *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動基本音と第一倍音の振動数は, 溶媒の比誘電率と相関が見られた. 非調和性  $\chi$  は, 低波数に観測されるほど小さい値であった. 以上から, *p*-ヒドロキシ安息香酸メチルの OH 伸縮振動と溶媒分子との間に, 水素結合のような強い相互作用は無いと考えられる.

## 【参考文献】

- [1] T. Gonjo, Y. Futami et al. *J. Phys. Chem A*, **115**(35), 9845-9853 (2011).
- [2] Y. Futami et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5580-5586 (2016).
- [3] A. Suzuki et al. *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. Pub. Health*, **62**, 121-124 (2011).

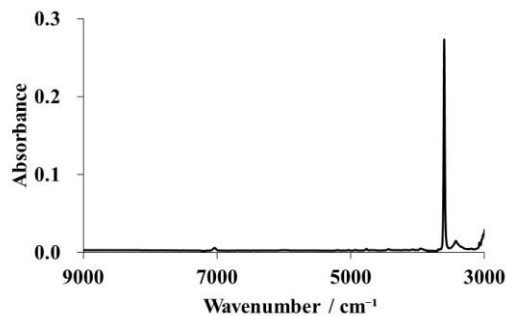


Fig.2 NIR / IR spectrum of Methyl *p*-hydroxybenzoate in  $\text{CCl}_4$  solution.

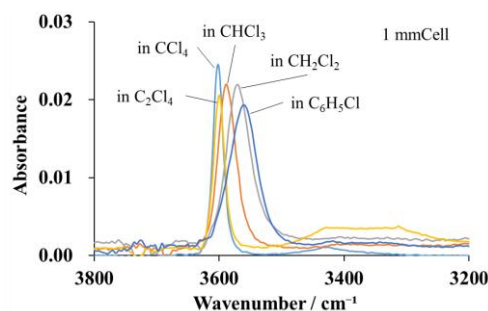


Fig.3 IR spectra of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

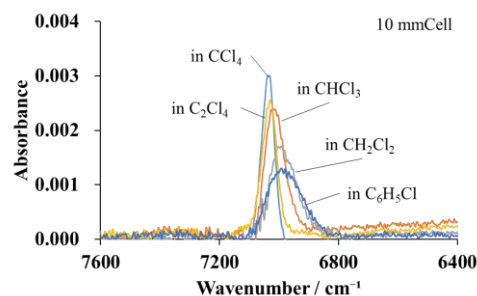


Fig.4 NIR spectra of Methyl *p*-hydroxybenzoate.

Table 1 Observational results of frequencies and intensities of fundamental and first overtone of OH stretching vibration.

$\epsilon$	Fundamental		1st Overtone		$\chi$ / $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int.	$\nu / \text{cm}^{-1}$	Int.		
$\text{CCl}_4$	2.2	3602	1.0	7037	0.30	-83
$\text{C}_2\text{Cl}_4$	2.2	3599	0.8	7032	0.26	-83
$\text{CHCl}_3$	4.7	3587	1.4	7013	0.29	-81
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8.9	3569	1.8	6986	0.31	-76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.7	3561	1.9	6980	0.29	-71

$$\chi = \text{1st Overtone} \times 0.5 - \text{Fundamental}$$