

結晶とウレアクラスレートでの脂肪酸のC=O 伸縮の赤外強度と波数シフト

(富山大理) ○金坂績・松澤幸恵

1. これまで分子間相互作用の違いによる赤外強度の変化について、1,10-ジブロモデカンの結晶とウレアクラスレートを用い検討してきた^{1,2)}。同様に脂肪酸について検討したところ、C=O伸縮で大きな強度変化が見られたが、同時に大きな振動数シフトも見られた。そこでこれらは相関があると考え、静電モデルにより検討した。

2. 脂肪酸としてウンデカン酸、ノナン酸及びオクタン酸を用いた。ウレアクラスレートは60 °Cのメタノール溶液からえた。赤外スペクトルはKBrディスク法により 25-286 Kで測定した。強度はCH₂ sym. str.に相対的に求めた。

3. 実測赤外スペクトルを図1に示す。C=O伸縮はクラスレートでは1717-1718 cm⁻¹、結晶では1694-1698 cm⁻¹で波数シフトは20-24 cm⁻¹である。赤外強度は結晶ではクラスレートに比べ、3.8-5.8倍であった。なお、結晶で強度（波数）は測定温度の低下により増加（低下）するため、図1では高温（258-286 K）での測定となつた。

赤外強度の変化は静電場による寄与が大きい。本系は水素結合のため、水素を点電荷、q⁰として扱い、C=O結合との相互作用を考えた。エネルギーは次式となる。

$$U = - \frac{q^0 \mu e \cos \theta}{r^2} \quad (1)$$

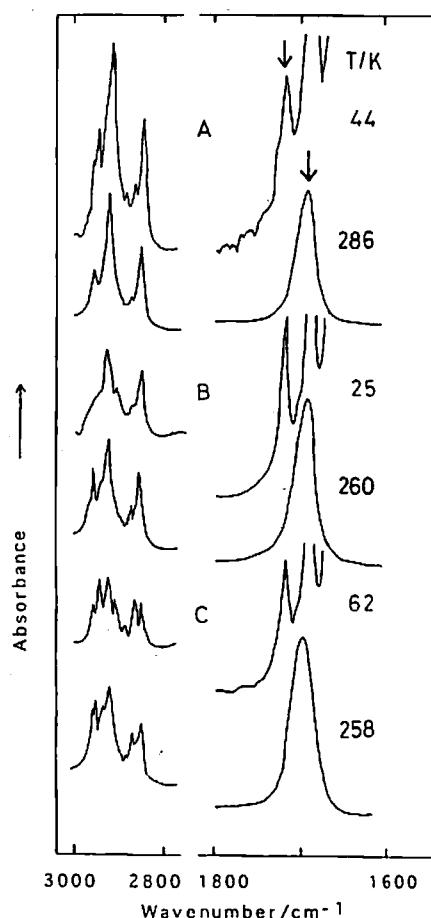


図1. ウンデカン酸(A)、ノナン酸(B)、オクタン酸(C)の赤外スペクトル。
各スペクトルで上がクラスレート、下が結晶でのもの。

ここで μ_e は C=O のボンドモーメント, r は q^0 と C=O の距離, $\cos \theta$ はそのなす角である。摂動論より波数シフトとして次式 (in cm^{-1}) をえた。

$$\Delta\nu = \{U''/2\gamma - 3k'U'/ (2\gamma^2\hbar\nu) \} / hc \quad (2)$$

U' , U'' は(1)式の振動座標 ξ による微分, k' は C=O 伸縮の3次の力の定数, $\gamma = 4\pi^2\nu m^*/\hbar$, m^* は C=O を 2 原子分子としたときの換算質量である。 $\Delta\nu$ は $\mu_e' = \partial\mu_e/\partial\xi$ により変わり, 実測の $\Delta\nu$ と強度変化の相関が明らかとなった。なお, $\Delta\nu$ はモノマーからのシフトである。

水素結合による強度変化は C=O 伸縮のラマンテンソル $\{\alpha_1 = (\partial\alpha/\partial\xi) <1|\xi|0>; 0.14 \text{ A}^3\}$ と静電場より 3.4 倍がえられた。しかし, この変化はクラスレート, 結晶とともに期待出きるものであるので, 実測の強度変化は結晶場によるといえる。

一方, ギ酸のモノマー, ダイマー系では $\Delta\nu$ は 70 cm^{-1} であるが, 強度変化はないと報告されている³⁾。これは先の予測と違っており, この理由として電荷移動構造, $-O^- \cdots H - O^+ = C <$, により強度が弱められていると考えた。従って, 本系での強度変化は結晶での静電相互作用によると考え, 次式を用い検討した。

$$\mu_1 = \mu_0 + \alpha_1 E_R + \alpha E_p = 1.84 \mu_0 \quad (3)$$

μ_0 は系固有の遷移モーメント, $\alpha_1 E_R$ は静電場により誘起される振動モーメント, αE_p は振動電場による項で, 結果として 3.4 倍の強度をえた。クラスレートと結晶で 2 量体となるとき, 幾分強度に違いがあるとすると, 実測強度変化, シフトともよく説明される。

Reference

- 1) I. Kanesaka, Spectrochim. Acta, Part A 60 (2004) 297.
- 2) I. Kanesaka et al., Spectrochim. Acta, in press.
- 3) M. Halupka, W. Sander, Spectrochim. Acta, Part A 54 (1998) 495.