

1A03

アルコール及びカルボン酸の各会合状態における分子振動の非調和性

(関学大理工) ○三上由帆、二見能資、橋本千尋、池羽田晶文、尾崎幸洋

【序】赤外及び近赤外領域には、主に振動の基本音及び倍音・結合音によるバンドが観測される。同じ基準振動に由来する基本音及び倍音によるバンドのピーク波数から振動の非調和性を算出することができる。非調和性の度合い、つまり非調和定数は、水素結合などの分子間相互作用の変化を強く反映することが知られている。我々はこれまで、アルコール/無極性溶媒混合溶液中におけるアルコール OH 基伸縮振動の非調和性について研究を行ってきた。その結果、非調和定数の溶媒の種類による変化は、モノマー-OH 及び鎖状構造 OH の場合は観測されないが、ダイマー-OH の場合は他の結合種に比べて大きいことを見出した。本研究では、溶液中で環状ダイマー構造を優位にとるカルボン酸[1] / 無極性溶媒混合溶液中における OH 基及び C=O 基伸縮振動について、溶媒や水素結合状態などが異なる場合の非調和定数を算出し、アルコールの場合と比較した。

【実験】近赤外吸収スペクトルは、Perkin Elmer 製 Spectrum One NTS を用いて、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 64 回で、赤外吸収スペクトルは、Nicolet 製 Magna760 を用いて、分解能 2 cm^{-1} 、積算回数 128 回で、いずれも室温にて測定を行った。また、Gaussian03 プログラムを用いてメタノール及びギ酸それぞれのモノマー及びダイマーの構造最適化計算と振動数計算を行い、実験結果と比較した。

【結果と考察】ギ酸(濃度: $0.659\text{ mol}\%$) / 四塩化炭素及びメタノール(濃度: $0.951\text{ mol}\%$) / 四塩化炭素混合溶液の赤外及び近赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。この図から、同程度の溶質濃度において、混合溶液中のギ酸のモノマー種はメタノールの場合に比べて非常に少ないことが分かった。また、ダイマー-OH に起因するバンドが、ギ酸ではメタノールに比べて大きく低波数シフトしていることがわかった。メタノール及びギ酸それぞれの水素結合状態

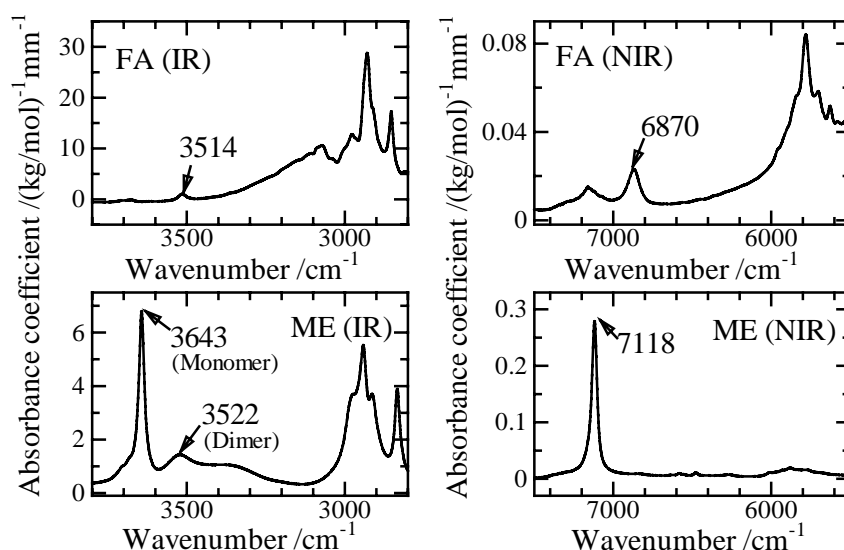


図 1 : ギ酸(FA)/四塩化炭素及びメタノール(ME)/四塩化炭素混合溶液の赤外(IR)及び近赤外(NIR)吸収スペクトル

とモノマー-OH に起因するバンドからの波数シフトとの相関を調べるために、密度汎関数法を用いた。メタノール及びギ酸それぞれのモノマー及びダイマーについて計算した結果を図 2 に示す。図 2 において赤矢印及び青矢印は、それぞれ分子構造に記した赤丸及び青丸で囲んだ官能基の伸縮振動に起因するバンドを示す。図 1、2 を比較すると、ギ酸では、モノマー-OH を基準としたとき、鎖状ダイマー-OH の波数シフト量に相当するピーク波数をもつバンドが、図 1 で示した溶液のスペクトルに観測されなかった。また、ギ酸ダイマーの安定化エネルギーについて、環状ダイマー構造を基準とした場合、鎖状ダイマー-1 及び 2 それぞれ 36 kJ/mol、28 kJ/mol だけ高かった。したがって溶液状態において、ギ酸のダイマーは環状が安定であると考えられ、過去の結果[1]と矛盾しない。それに対して、メタノールのダイマー構造について同様に計算した結果、環状ダイマーでは安定構造が得られず振動数を計算することができなかった。鎖状ダイマーでは、水素結合した OH 伸縮振動の振動数はモノマー-OH を基準とすると 155 cm^{-1} 低波数シフトし、この結果はメタノール/四塩化炭素混合溶液で観測したダイマー-OH 伸縮振動のシフト (121 cm^{-1}) とほぼ一致した。このことから、アル

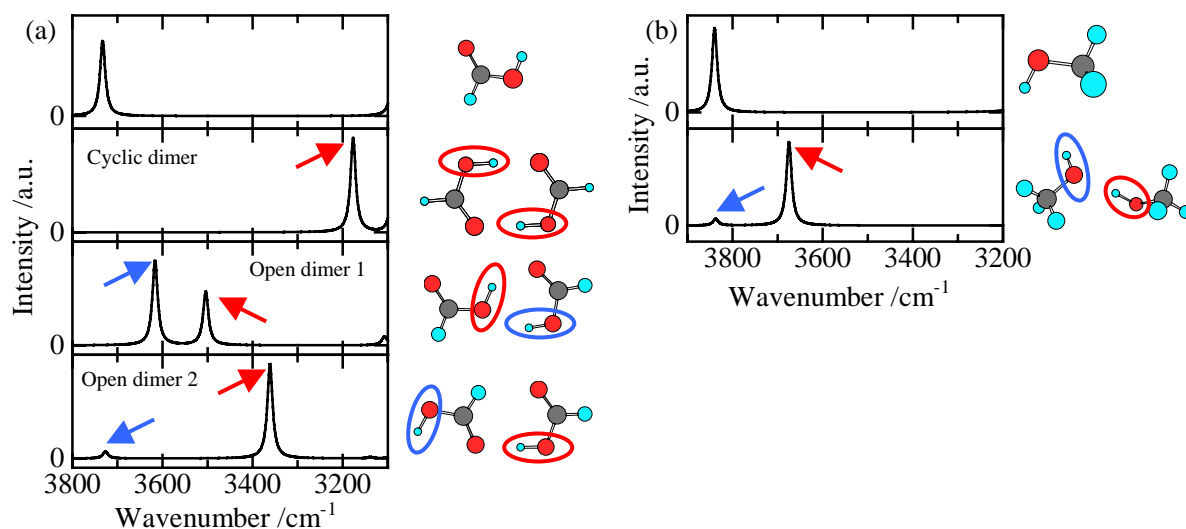


図 2：ギ酸(a)及びメタノール(b)のモノマー・ダイマー構造の密度汎関数法による最適化構造と振動数計算の結果
 コール/無極性溶媒混合溶液では、鎖状ダイマーが多く存在すると考えられる。

また、モノマー-OH 伸縮振動について非調和定数を計算したところ、ギ酸では 0.0215、メタノールでは 0.0220 であった。モノマー-OH の非調和定数はギ酸、メタノール共に溶媒によって変化が見られなかった。当日は、ダイマーについて非調和定数及びモース関数の定数を計算し、アルコール及びカルボン酸の水素結合状態と振動ポテンシャルの関係について考察する。

【参考文献】

[1] 橋本千尋ら、日本化学会第 84 年会、1A4-07.