

## ハロゲン化フェノールの OH 伸縮振動の非調和性

(関学大理工) 二見 能資, 三上 由帆, 池羽田 晶文, 尾崎 幸洋

【序】2-ハロゲン化フェノールは、ハロゲン原子と OH 基との分子内水素結合のモデル分子として詳しく研究されてきた。この分子には、OH 基の向きにより分子内水素結合した構造(*cis*)と分子内水素結合していない構造(*trans*)が存在し、より安定な構造は *cis* 構造である(図 1)。赤外吸収スペクトルの測定によって、気相及び C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 中の OH 伸縮振動の振動数は、*trans* 構造ではあまり大きな違いは無いが、*cis* 構造では大きく変化することが知られている[1-2]。その理由として水素結合の強さが関係していると考えられている。*cis* 構造の OH 伸縮振動の振動数は F > Cl > Br > I の順に大きい(表 1)。OH 伸縮振動の振動数が、大きく低波数シフトするほど水素結合が強いと予想されるが、*cis* *trans* 間のエネルギー差  $H$  は、気相では Cl > Br > F、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 中では Br > Cl > I の順に大きいことが知られている(表 2)。OH 伸縮振動の振動数と分子内水素結合による安定性には、直接的な関係が無いように見える。また、その安定性も、環境により変化することが予想される。

本研究では、この 2-ハロゲン化フェノールの *cis* 構造の OH 伸縮振動の非調和性について調べ、ハロゲン原子の違いについて検討した。また、非調和性の溶媒依存性についても検討してみた。

【実験】各 2-ハロゲン化フェノール(2-XPhOH、X=F,Cl,Br,I)を溶媒に溶かして、赤外・近赤外吸収スペクトルを測定した。測定には PerkinElmer 製 SPECTRUM ONE NTS FT-NIR SPECTROMETER を用いた。測定領域は 2500-12000 cm<sup>-1</sup> である。溶媒には CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> などを用いた。非調和定数  $\rho$  と  $\sigma$  を、観測された OH 伸縮振動バンドの基本音、第 1 倍音、第 2 倍音から見積もった。

$$= \epsilon(\nu + 1/2) - \epsilon(\nu - 1/2)^2$$

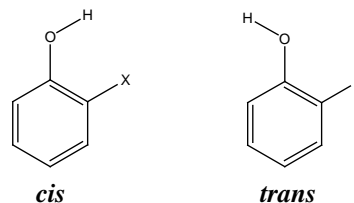


図 1. 2-ハロゲン化フェノールの構造

表 1. 2-XPhOH の OH 伸縮振動の振動数 / cm<sup>-1</sup>

| 2-XPhOH | gas [1]    |              | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> [2] |              |
|---------|------------|--------------|------------------------------------|--------------|
|         | <i>cis</i> | <i>trans</i> | <i>cis</i>                         | <i>trans</i> |
| F       | 3636       | 3656         | 3592                               |              |
| Cl      | 3584       | 3655         | 3547                               | 3604         |
| Br      | 3554       | 3656         | 3529                               | 3603         |
| I       |            |              | 3506                               | 3599         |

表 2. *cis-trans* 間のエネルギー差  $H$  / kJ mol<sup>-1</sup>

| 2-XPhOH | gas [1] | C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> [2] |
|---------|---------|------------------------------------|
| F       | 13.1    |                                    |
| Cl      | 14.7    | 5.4                                |
| Br      | 13.6    | 7.8                                |
| I       |         | 4.1                                |

【結果と考察】図2はCCl<sub>4</sub>中での *cis* 構造のOH伸縮振動に帰属される基本音および倍音、2倍音のバンドである。ハロゲン原子によって、バンドの振動数が大きく異なることがわかる。

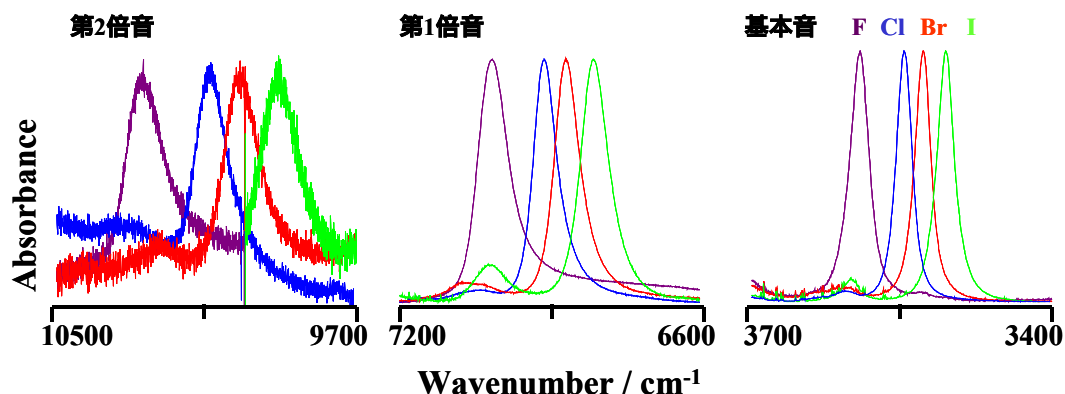


図2. CCl<sub>4</sub>中での2-XPhOHの赤外・近赤外吸収スペクトル

これらのバンドの振動数を表3にまとめた。また、得られた振動数から求めた非調和定数も一緒に並べた。OH伸縮振動の非調和性はハロゲン原子によって大きく異なる。ハロゲン原子によって、OH伸縮振動に大きな差があるのは非調和性が大きく異なるためであることがわかった。CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中でもOH伸縮振動を観測し、その非調和性を調べた。CCl<sub>4</sub>を含めてこれらの非調和性を比較した結果、はっきりとした溶媒依存性は観られなかった。

表3. OH伸縮振動の各溶媒での振動数とその非調和定数

| 2-XPhOH | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_e$     | $\nu_e/\nu_e$ |
|---------|---------|---------|---------|-------------|---------------|
| F       | 3569.0  | 7000.4  | 10241.8 | 3739.7±18.7 | 81.2±5.2      |
| Cl      | 3534.8  | 6896.4  | 10068.4 | 3718.4±5.9  | 90.5±1.6      |
| Br      | 3519.0  | 6854.7  | 9989.6  | 3713.4±6.2  | 95.8±1.7      |
| I       | 3497.8  | 6802.9  | 9890.3  | 3706.3±8.9  | 102.3±2.5     |

非調和定数から Morse 関数のパラメーターを求めた(表4)。OH伸縮振動の解離エネルギーは非調和性と同様に变化した。これにより、ハロゲン原子とOH間の解離エネルギーには関係があることがわかる。

解離エネルギーは、より強く相互作用した方が大きく変化すると予想される。もし、この結果をX...H間の水素結合の影響とするならばI原子が最も強く水素結合していることになる。よって、*cis*構造の安定性が最も高いはずである。しかし、*cis* *trans*間の安定性と非調和性の間にははっきりとした相関は見られなかった。現在、この解釈にあたり量子化学計算をなどの解析を行っている。

[1] D.N.Shin et al. *J.Raman.Spectrosc.*, **29**, 245-249(1998).

[2] D.N.K.Jones et al. *J.Chem.Soc.*, 2371-2374(1964).

表4. Morse関数のパラメーター

| 2-XPhOH | $D_e$ | $\alpha$ |
|---------|-------|----------|
| F       | 515   | 2.20     |
| Cl      | 457   | 2.32     |
| Br      | 430   | 2.39     |
| I       | 402   | 2.47     |

#### Morse関数

$$U(x) = D_e(1 - e^{-\alpha x})^2$$

$D_e$ : 解離エネルギー / kJ mol<sup>-1</sup>