

(関学大 理工) 二見 能資, 尾崎 幸洋

【序】ortho-ハロゲン化フェノールには2つの安定な構造異性体あり *cis* 構造は分子内水素結合しているといわれている(図1)[1]。我々は、この *cis* 構造についてOH伸縮振動の振動ポテンシャルの研究をしてきた[2,3]。測定されたOH伸縮振動の基本音と倍音の振動数から見積もられたOH伸縮振動ポテンシャルは、より大きな原子量のハロゲン原子ほどポテンシャルは非調和的であった(図2)。調和振動子近似において、倍音は禁制遷移のため観測されない。倍音の観測は、分子振動の調和振動子近似からのずれによって説明される。よって、振動ポテンシャルの非調和性と倍音の遷移確率には強い相関があると予想される。本発表では、ハロゲン原子の違いによる振動ポテンシャルの非調和性とその基本音と倍音の強度の比との関係を調べた結果を報告する。

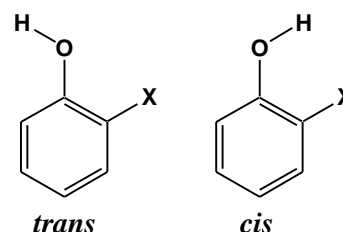


図1 ortho-ハロゲン化フェノールの2つの安定な構造

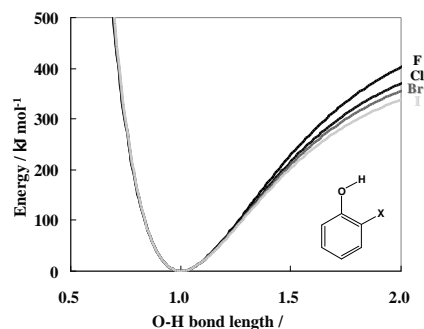


図2 実験によって求めた *cis*-ortho-ハロゲン化フェノールのOH伸縮振動ポテンシャル。

【実験】ortho-ハロゲン化フェノール(*ortho*-XPhOH, X=F, Cl, Br, I)を溶媒に溶かして、赤外、および、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  $2500\text{--}12000\text{ cm}^{-1}$  である。溶媒には  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  などを用いた。観測されたOH伸縮振動バンドの基本音、第1倍音、第2倍音から非調和定数  $\nu_2$  と  $\nu_3$  を見積もり、分子振動の非調和性を調べた。

$$\nu_2 = \nu_e(v+1/2) - \nu_e \nu_e(v+1/2)^2$$

また、観測されたOH伸縮振動バンドの基本音と倍音の強度比を調べ、分子振動の非調和性と比較し関係性について調べた。

【結果と考察】 図 3に、 $\text{CCl}_4$  溶液での各オルトハロゲン化フェノール、およびフェノールの OH 伸縮振動バンドの基本音と第一倍音を示した。吸収強度は、基本音の強度を基準に規格化してある。各ハロゲン化フェノールの OH 伸縮振動バンドの倍音の吸収強度は、フェノール (H) に比べて、いことがわかった。また、塩素 Cl、臭素 Br、ヨウ素 I とハロゲン原子の原子量がより大きいほど、基本音に対して、倍音の強度が弱いことがわかった。しかし、フッ素 F は、この規則には従わず、Cl より先弱かった。

振動変位間に置ける双極子モーメントの変化率が一定であると仮定すると、基本音と倍音の強度比は波動関数の重なり積分の値の大きさに関係するはずであり、波動関数はポテンシャルの形に依存する。今までの研究によって、原子量の大きなハロゲン原子ほど OH 伸縮振動ポテンシャルが非調和的になることがわかっている。

よって、今回結果は OH 伸縮振動ポテンシャルがより非調和的になることによって、基本音に対する倍音の強度が下がることを示している。また、H と F ではほとんど OH 伸縮振動ポテンシャルには差は無いが、倍音の吸収強度が下がること示された。このことをより詳しく理解するために量子化学計算によって、基準振動解析に基づく OH 伸縮振動ポテンシャルとその双極子モーメントの数値解析によって遷移確率を求めて、実験結果との比較を行い、ハロゲン原子の違いについてより詳細な検討を行っている。

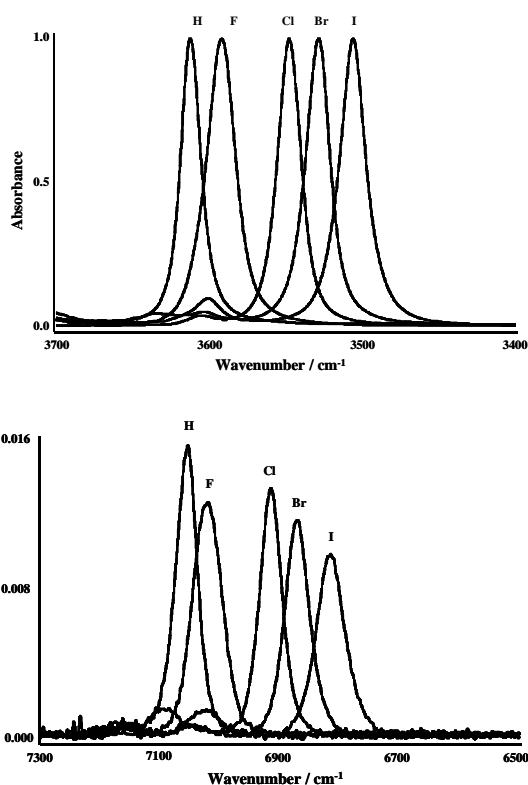


図 3 ortho-ハロゲン化フェノールの赤外・近赤外吸収スペクトル ( $\text{CCl}_4$  溶液)

上：OH 伸縮振動バンドの基本音領域

下：OH 伸縮振動バンドの第一倍音領域

[1] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 94(1936).

[2] 二見ら, 分子構造討論会 2005 東京, 1P136(2005).

[3] Y. Futami et al., XII International Congress of Quantum Chemistry, A056(2006).