

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：57403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870818

研究課題名(和文)分子振動の倍音の吸収強度と水素結合形成および溶媒効果

研究課題名(英文)Effect of hydrogen bonding formation and solvent effect on the absorption intensity of the first overtone of the molecular vibration

研究代表者

二見 能資 (Futami, Yoshisuke)

熊本高等専門学校・生物化学システム工学科・准教授

研究者番号：90411785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：O-H伸縮振動及びN-H伸縮振動の第一倍音の振動数と吸収強度が水素結合形成や溶媒依存によってどのように変化するかを赤外・近赤外分光法と量子化学計算法によって検討した。水素結合形成では分子振動の非調和性を増大するが第一倍音の吸収強度は減少することを水素結合形成モデルによる量子化学計算によって確かめることができた。また、溶媒依存による変化は溶媒の誘電率と相関を持つことが多いことが分かった。誘電場に伴う低波数シフトでは、第一倍音の吸収強度は増大することを、連続誘電体モデルによって解釈することができた。そして、第一倍音の吸収強度は基本音よりも分子間相互作用に対して敏感であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：I studied an effect of the two type intermolecular interaction (that "hydrogen bonding formation" and "solvent effect (which can treat a solvent in self-consistent reaction field model)") on the vibrational frequency and the absorption intensity due to the fundamental and first overtone of the molecular vibration observed in infrared and near-infrared spectra. And I compared the effect of "solvent effect" with that of "hydrogen bonding formation". The absorption intensity change of the fundamental and first overtone by the intermolecular interaction is not explained only by an anharmonicity change of the vibration potential. The consideration of the change of the electric dipole moment function is important.

研究分野：分子分光學

キーワード：吸収強度 分子振動の非調和性 水素結合 溶媒効果 量子化学計算 近赤外分光法 赤外分光法 分子間相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

赤外分光に代表される振動スペクトルは、化学結合の特徴を顕著に反映し、分子構造を研究する強力な手法として用いられている。また、観測される吸収ピークの振動数と吸収強度は、分子間相互作用に敏感であり、水素結合の形成をはじめ、分子間力により会合した会合体(分子クラスター)の形成とその構造に関する研究にも用いられている。特に、O-H 伸縮振動や N-H 伸縮振動の基本音の低波数シフトと吸収強度の増加は、水素結合形成の根拠とされ、広く一般に知られるものである。これに対して、近赤外分光法で主に観測される分子振動の倍音の振動数と吸収強度への水素結合の形成の影響はよく知られていない。調和振動子近似では、分子振動の倍音は禁制遷移である。倍音の観測は分子振動ポテンシャルの非調和性によって説明される。分子振動ポテンシャルは、分子間の相互作用を敏感に反映する。強い分子間力として知られる水素結合の形成は、振動数の低波数シフトからも明らかであるように、分子振動ポテンシャルの非調和性を増加させることは容易に想像できる。よって、水素結合の形成は、基本音の吸収強度の増大と同様に倍音の吸収強度も増大させると予想される。しかしながら、O-H 伸縮振動の第一倍音の吸収強度は、水素結合形成によって減少するとする報告がある。これに対して、溶媒依存性の研究では、低波数シフトに伴い第一倍音の吸収強度が増加するという報告もある。この様に、分子間相互作用による分子振動の倍音の吸収強度の変化は一概ではなく、複雑な変化を示す。分子振動の非調和性の増加は、必ずしも倍音の吸収強度の増加につながらず、倍音の吸収強度の変化は、直感的に予想できるものではない。分子間相互作用に対して、倍音の吸収強度がどのように変化するかはまだ明確ではない。

## 2. 研究の目的

本研究では、水素結合形成と溶媒効果が分子振動の倍音の吸収強度と振動数にどのような作用をもたらすかを調べるために、主に次の3つのことを明らかにすることを目的とする。

- 水素結合形成に伴う分子振動の基本音、倍音の振動数と吸収強度の変化の測定と水素結合モデルによる量子化学計算の測定結果の再現性の検討
- 基本音・倍音の吸収強度・振動数の溶媒依存性の測定と溶媒パラメーターとの相関および、連続誘電体モデルによる量子化学計算の測定結果の再現性の検討
- 倍音の吸収強度の増減に関わる要因の検討

## 3. 研究の方法

水素結合の形成および、溶媒の存在が、分

子振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度にどのような影響を与えるかを明らかにする為に、フーリエ変換型赤外/近赤外分光光度計(FT-IR/NIR)を用いて、溶媒中の分子の赤外/近赤外吸収スペクトルの測定を行う。

分子振動の倍音の吸収強度の変化を理論的に解釈するために、分子振動の非調和性を考慮した量子化学計算を行う。基準振動解析により得られる分子振動ベクトルに伴った分子振動ポテンシャルと双極子モーメント関数を求めて、分子振動の非調和性を考慮した Schrödinger 方程式の数値解析によって、振動数と吸収強度を求める。

実験結果と計算結果の比較によって、分子間相互作用による振動数・吸収強度の変化を波動関数、双極子モーメント関数および、振動ポテンシャル、分子内電荷分布の観点から理論的に解釈する。

## 4. 研究成果

(a) methanol, 2-methyl-2-propanol 等のアルコール類の O-H 伸縮振動や pyrrole, 7-azaindole 等のピリール環類の N-H 伸縮振動について、水素結合形成に伴い基本音と第一倍音の振動数と吸収強度がどのように変化するか、そして、量子化学計算によって、実験結果をどの程度で再現できるか計算レベルの違いを調べた。

図1に methanol のみを CCl<sub>4</sub> 溶媒に溶解したときと methanol と pyridine を混ぜて CCl<sub>4</sub> 溶媒に溶解した際の赤外・近赤外吸収スペクトルの methanol の O-H 伸縮振動の基本音領域の差スペクトルを示した。下向きに methanol 単量体 (3645 cm<sup>-1</sup>)、上向きに methanol-pyridine 水素結合会合体 (3356 cm<sup>-1</sup>) の吸収が示されている。

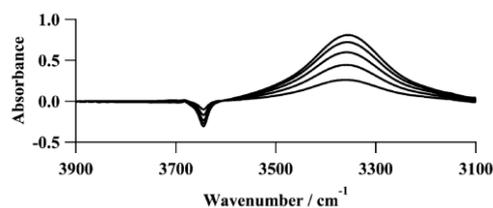


図1. pyridine 添加前後のmethanolのO-H伸縮振動の基本音領域の差スペクトル

図2に methanol の O-H 伸縮振動の第一倍音領域の差スペクトルを示した。基本音と比べて、下向きの methanol 単量体 (7121 cm<sup>-1</sup>) の吸収ははっきりと観測されているが、上向きの methanol-pyridine 水素結合会合体 (6404 cm<sup>-1</sup>) の吸収は極めて小さい

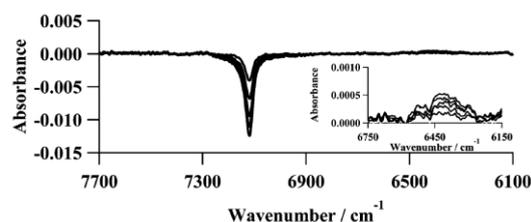


図2. pyridine 添加前後のmethanolのO-H伸縮振動の第一倍音領域の差スペクトル

methanol 単量体と methanol-pyridine 水素結合会合体について、その構造と O-H 伸縮振動の基本音・第一倍音の振動数と吸収強度を量子化学計算法によって理論的に見積もった。単量体及び会合体の安定な構造と O-H 伸縮振動の振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数を図 3 に示した (B3LYP//6-311++G(3df,3pd))。水素結合形成により振動ポテンシャル関数の非調和性の増大と双極子モーメント関数の傾きの増大がはっきりと表れている。

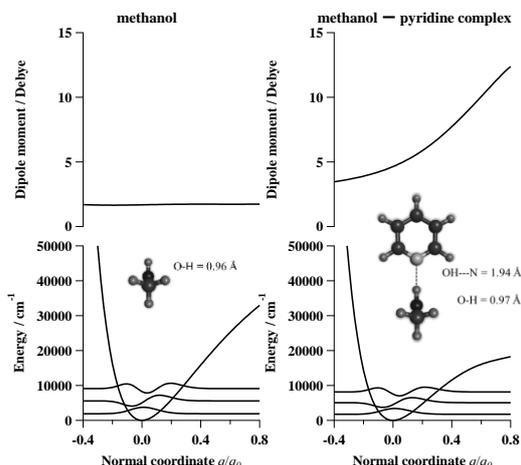


図3. methanol単量体及びmethanol-pyridine会合体の安定構造及び振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数

非調和性を考量した量子化学計算によって見積もられた O-H 伸縮振動の基本音・第一倍音の振動数と吸収強度を実験結果と比較した結果を表 1 にまとめた。計算結果の振動数は 1% 程度の誤差で実験結果を再現した。また、吸収強度は、3 倍程度大きく見積もる傾向があるが、水素結合形成の実験結果の傾向を再現した。

表1 methanol単量体及びmethanol-pyridine会合体のO-H伸縮振動の基本音・第一倍音の振動数と吸収強度

Obs.				Calc.			
CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> OH...NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub> OH		CH <sub>3</sub> OH...NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	
v	int.	v	int.	v	int.	v	int.
3645	1.00	3356	19.05	3677	1.00	3314	48.71
7121	0.06	6404	0.01	7189	0.15	6380	0.06

量子化学計算法では、HF法、DFT法(B3LYP、M06-2X)によって見積もり比較した。HF法にくらべて、DFT法がより実験結果を再現した。また、B3LYP、M06-2Xでは、違いはあまりなく、6-311G系基底関数とDunning's correlation consistent基底関数のいずれでも、基底関数が大きければ計算結果に明らかな違いは見られなかった。ただし、B3LYPとM06-2Xでは会合体構造によって最安定構造に違いがみられた。以上の結果は、2-methyl-2-propanol等の他のアルコール類及びピリール環類のN-H伸縮振動でも同様の結果を得た。

(b) methanol、2-methyl-2-propanol等のアルコール類のO-H伸縮振動やpyrrole、7-azaindole等のピリール環類のN-H伸縮振動について、様々な溶媒に溶解して分子振動

の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度を調べて比較した。そして、測定結果と溶媒パラメーターとの相関および、連続誘電体モデルによる量子化学計算の測定結果の再現性を検討した。

図4に溶媒中(CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)のmethanolのO-H伸縮振動の基本音領域、第一倍音領域の赤外・近赤外吸収スペクトルを示した。溶媒によってO-H伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数と吸収強度が異なることが分かる。これらの違いは、溶媒の誘電率と相関があることが分かった。

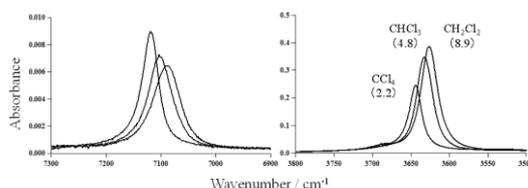


図4. 溶媒中(CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)のmethanolのO-H伸縮振動の基本音領域、第一倍音領域の赤外・近赤外吸収スペクトル

水素結合形成と異なり、第一倍音は低波数に観測されるほど吸収強度が増大する傾向を示した。この結果は水素結合形成とは異なる傾向である。振動数と吸収強度が溶媒の誘電率と相関があることから、連続誘電体モデルによる誘電率依存の計算結果と実験結果を比較した。その結果を図5に示した。誘電率の増大はかすかに振動ポテンシャル関数を変化させ、双極子モーメント関数の傾きを少し増大させる傾向がみられる。振動数と吸収強度を計算した、基本音、第一倍音は低波数にシフトするに伴い吸収強度は増大する傾向を示した。この結果は、先の実験結果を再現した。CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>の溶媒の違いは、methanol分子に対しては誘電場の誘電率の違いとして解釈された。

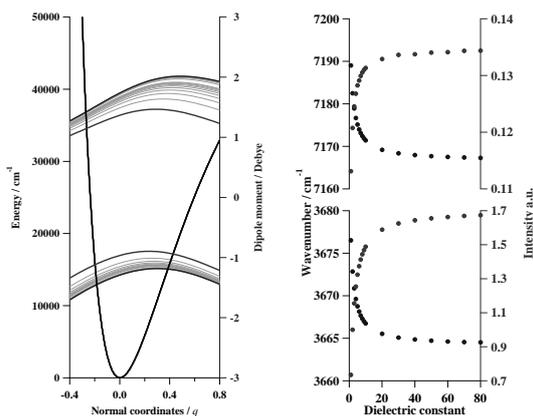


図5. methanolのO-H伸縮振動の振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数及び基本音と第一倍音の振動数と吸収強度の誘電率依存

他にも多くの溶媒種での測定を比較した結果、溶媒依存に伴う変化は、その全てを誘電率によって説明することができなかった。例えば、ベンゼン誘導体の溶媒では、溶質-溶媒間での水素結合が形成を示唆する変化が示された。そして、溶質種によっては、誘電率と相関がみられるような低波数シフトと吸収強度の減少が見られた。この変化は、

水素結合形成の作用と誘電場の作用が複合して働くためと解釈された。

(c) 倍音の吸収強度の増減に関わる要因を振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数の関係から検討した。

振動ポテンシャルの非調和性が增大するほど第一倍音の吸収強度は増大することが波動関数の重なり積分のモデル計算から見積もられた。また、双極子モーメント関数の傾きが大きいほど第一倍音の吸収強度が増大することがモデル計算から見積もられた。

このことから、水素結合形成に伴う振動ポテンシャル関数と双極子モーメント関数の変化は第一倍音の吸収強度を増大することが予想されるが、振動ポテンシャル関数の非調和性の増大と双極子モーメント関数の傾きの増大が共に生じる場合、その変化の大きさがある程度を超えると第一倍音の吸収強度が増大ではなく、減少することが分かった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① Yoshisuke Futami, Yasushi Ozaki and Yukihiro Ozaki, "Absorption intensity changes and frequency shifts of fundamental and first overtone bands for OH stretching vibration of methanol upon methanol-pyridine complex formation in CCl<sub>4</sub>: analysis by NIR/IR spectroscopy and DFT calculations", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 5580-5586 (2016). DOI:10.1039/C5CP07027A (査読有り) .

[学会発表] (計8件)

- ① 二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋, "2-methyl-2-propanol の OH 伸縮振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度の溶媒依存" 日本化学会第 96 春季年会, 2016/3/24-27, 同志社大学・京田辺キャンパス (京都府・京田辺市).
- ② 二見 能資, 上野伶奈, 竹中みさと, "DFT 法による HCl 分子の分子振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度の基底関数依存" 第 21 回高専シンポジウム in 香川, 2016/1/23, 香川県・丸亀市民会館 (香川県・丸亀市).
- ③ 二見 能資, "分子振動の倍音の吸収強度—水素結合形成および溶媒効果を与える影響—" 第 31 回近赤外フォーラム(招待講演), 2015/11/25-27, 筑波大学 (茨城県・つくば市).
- ④ 二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋 "ピリジン溶媒中のメタノールの赤外/近赤外吸収スペクトル" 第 9 回分子科学討論会

2015 東京, 2015/9/16-19, 東京工業大学・大岡山キャンパス (東京都・目黒区).

- ⑤ 二見 能資, 尾崎 裕, 尾崎 幸洋 "メタノール分子の OH 伸縮振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度への水素結合及び溶媒効果の作用" 平成 27 年度 日本分光学会年次講演会, 2015/6/1-3, 東京工業大学・大岡山キャンパス (東京都・目黒区).
- ⑥ 二見 能資, 尾崎 裕, 濱田 嘉昭, 尾崎 幸洋 "DFT 計算による pyrrole---pyridine 水素結合クラスターの基本音・倍音の振動数と吸収強度" 日本化学会第 95 春季年会, 2015/3/26-29, 日本大学・船橋キャンパス (千葉県・船橋市).
- ⑦ 二見 能資, 井手 香菜美, 森崎 冨香 "DFT 計算による HF 分子の分子振動の基本音及び、倍音の振動数と吸収強度の基底関数依存" 第 20 回高専シンポジウム in 函館, 2015/1/10, 函館工業高等専門学校 (北海道・函館市).
- ⑧ 二見 能資, 尾崎 裕, 濱田 嘉昭, 尾崎 幸洋 "メチルピリジン誘導体と水素結合を形成したピロールの NH 伸縮振動の基本音と倍音の振動数と吸収強度" 第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 2014/9/21-24, 広島大学・東広島キャンパス (広島県・東広島市).

[図書] (計1件)

二見 能資, 講談社, 「3.5 章 量子化学計算」『近赤外分光法 (編・著 尾崎幸洋)』, 83-95 (2015).

[その他]

ホームページ等

<http://y-page.y.kumamoto-nct.ac.jp/u/futami/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

二見 能資 (FUTAMI Yoshisuke)

熊本高等専門学校・生物化学システム工学  
科・准教授

研究者番号: 90411785