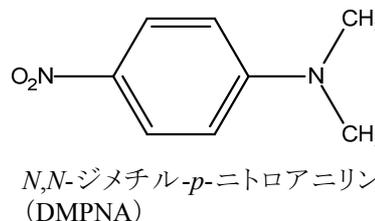


電場変調赤外分光法による溶液中のアセトニトリルの双極子モーメントと会合構造

(Dept. of Applied Chem., National Chiao Tung Univ.¹; 東大院理²)○重藤真介¹、王威傑¹、濱口宏夫^{1,2}

《序》アセトニトリル(ACN)は代表的な極性溶媒として広く用いられている。しかし、純液体あるいは溶液中で、ACN分子が単量体として存在しているのか、あるいは会合体を形成しているのかという液体・溶液構造について、確固とした描像は未だ得られていない。本研究では、双極子モーメントが分子の会合構造を鋭敏に反映する物理量であることに着目し、電場変調赤外分光法[1,2]を用いて、*N,N*-ジメチル-*p*-ニトロアニリン(DMPNA)を溶解させたACN/C₂Cl₄混合溶媒中のACNの双極子モーメント μ_p を求め、その構造に関する知見を得ることを目的とした。われわれの電場変調赤外分光計は分散型の赤外分光器とAC結合増幅器を併用することで、外部電場印加による 10^{-7} 程度の微小な赤外吸収強度変化 ΔA を高感度に検出することが可能である[1]。通常、内部電場補正の問題により、 ΔA スペクトルから直接、双極子モーメントや分極率などの分子パラメータを決定するのは容易ではないが、今回は溶質分子DMPNAの双極子モーメントを内部標準とすることにより、この溶液中のACNの双極子モーメントを定量的に見積もることができた。



《実験》さまざまなACNのモル分率 x_{ACN} で調製したACN/C₂Cl₄混合溶媒にDMPNAを濃度30 mMで溶解させたものを試料とした。電場変調赤外分光測定には、 $x_{ACN} = 0.18$ のDMPNA溶液を用い、DMPNAのNO₂対称伸縮振動およびACNのCH₃対称変角振動を含む波数領域(1270–1420 cm⁻¹)について測定した。印加電場の強さは133 kV cm⁻¹であった。

《結果と考察》

はじめに、FT-IRを用いて、DMPNAのNO₂対称伸縮振動バンドの x_{ACN} 依存性を調べた。

これまでの研究から、DMPNAの類縁体

-ニトロアニリン(pNA)はACN/CCl₄混合溶媒中でACNと特定の溶媒和構造をとり、複数のNO₂対称伸縮振動バンドを示すことが明らかになっている[2,3]。アミノ基の水素原子をどちらもメチル基で置換されたDMPNAは、単一のNO₂対称伸縮振動バンドを示し、単量体で存在しているものと予想される。実際、図1のように、 x_{ACN} を変化させると、DMPNAのNO₂対称伸縮振動バンドは連続的なスペクトルシフトを示すことがわかった。このことは図1の

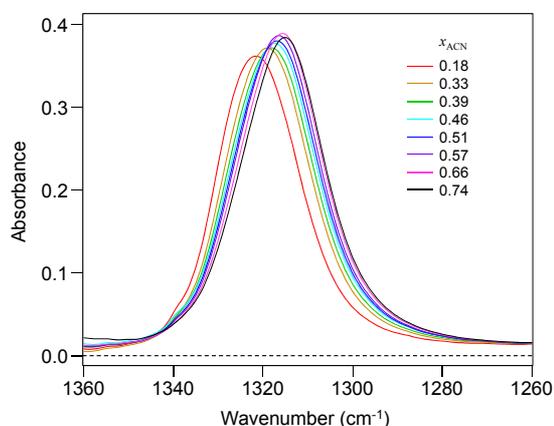


図1: DMPNAのACN/C₂Cl₄溶液のFT-IRスペクトル。混合溶媒のみのスペクトルは差し引いてある。

ペクトルの特異値分解によっても確認され、pNA の場合と異なり、DMPNA が ACN と特定の溶媒和構造を形成しないことを示唆している[4]。

図 2a に電場変調赤外分光装置で測定した DMPNA の ACN/C₂Cl₄ 溶液の定常赤外吸収スペクトル、図 2b に $\chi = 90^\circ$ および 54.7° で測定した ΔA スペクトルを示す。ここで、 χ は印加電場の方向と赤外光の電場ベクトルとのなす角度である。図 2a の赤外スペクトルは、ACN の CH₃ 対称変角振動 (1376 cm⁻¹)、C₂Cl₄ の振動 (1356 cm⁻¹)、DMPNA の NO₂ 対称伸縮振動 (1322 cm⁻¹) のバンドからなり、3 つのガウシアン

の和でよく再現される。このようにして求めたガウシアンの 0 次、1 次、2 次微分形を用いて、 ΔA スペクトルをフィットした(図 2b)。双極子モーメントを持つ極性分子が印加電場方向に配向することで生じる配向分極信号 ΔA_{ori} は 0 次微分形として現れることが知られている[1,2]。また、 $\chi = 54.7^\circ$ でこの配向分極信号がゼロになることも示されている。したがって、 ΔA スペクトル中の 0 次微分の大きさをフィッティングにより求めることで、 ΔA スペクトルから ΔA_{ori} のみを抽出することができる。解析の結果、DMPNA に対しては $(\Delta A_{\text{ori}}/A)_{\text{DMPNA}} = -2.0 \times 10^{-5}$ 、ACN に対しては $(\Delta A_{\text{ori}}/A)_{\text{ACN}} = -1.3 \times 10^{-5}$ となった。

この赤外吸収強度変化比 $\Delta A_{\text{ori}}/A$ は μ_{P} の 2 乗に比例するので[1,2]、DMPNA の双極子モーメントを既知とすれば、内部電場の補正を考慮することなく、 $\Delta A_{\text{ori}}/A$ の比から直接 ACN の双極子モーメントを計算することができる。上で述べたように、DMPNA は ACN と会合体を形成しないことがわかっているので、DMPNA 単量体(ベンゼン溶液中)の μ_{P} の文献値 6.9 D [5]を用いると、ACN の双極子モーメントは 5.7 D となる。この値は ACN 1 分子の双極子モーメント ~ 3.4 D の約 1.7 倍にあたる。ACN の会合構造としては parallel dimer や anti-parallel dimer などの存在が実験・理論両面から議論されているが、本研究の結果から、C₂Cl₄ 中では ACN 2 分子が head-to-tail で会合した構造に近い構造をとっているのではないかと考えられる。

《参考文献》

- [1] H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **58**, 355 (2004).
- [2] S. Shigeto, H. Hiramatsu, and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3738 (2006).
- [3] K. Mohanalingam, D. Yokoyama, C. Kato, and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 389 (1999).
- [4] T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **124**, 184503 (2006).
- [5] A. C. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Company, 1963.

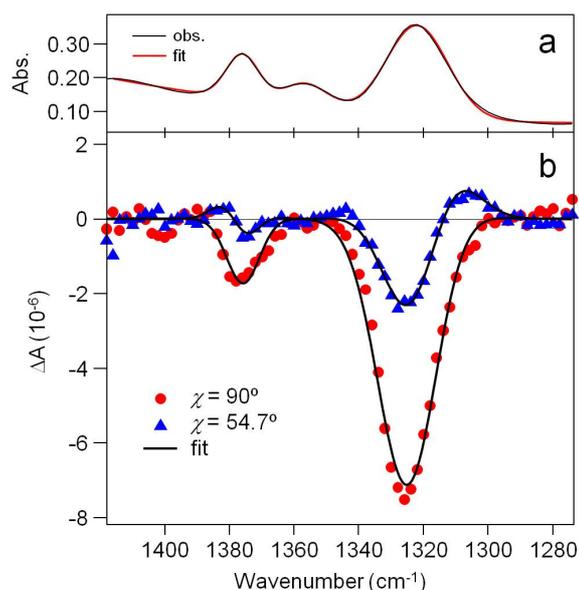


図 2: DMPNA の ACN/C₂Cl₄ 溶液の (a) 赤外吸収スペクトル(黒)と 3 つのガウシアンによるフィット(赤)、(b) ΔA スペクトル(●: $\chi = 90^\circ$, ▲: $\chi = 54.7^\circ$)とモデル関数によるフィット(黒線)。