

1P011

N-フェニルエチルアセトアミド水和クラスターの赤外分光： 電荷分布の変化が水分子ネットワークに与える影響

(九大院理) ○原田 諭, 迫田 憲治, 関谷 博

【序論】

水素結合は、水溶液中における溶質—溶媒相互作用を支配する重要な分子間相互作用の 1 つである。水素結合の基礎的な知見を得るために孤立気相中における水素結合クラスターの分光学的研究が行われてきた。実際の水溶液中では、熱揺らぎに起因する水素結合の組み換えが頻繁に起きているが、過去の研究では、このような水素結合の動的側面はあまり注目されてこなかった。最近、我々は、アセトアニリド水クラスター(AA-H₂O)において、イオン化に伴う CO 基から NH 基への水分子マイグレーションを報告した[1]。S₀状態では、AA の NH 基もしくは CO 基に水分子が水素結合した 2 種類のクラスターが存在するが、CO 基に水分子が結合したクラスターをイオン化すると、CO 基から NH 基へ水分子がマイグレーションすることを明らかにした。また、AA-H₂O において観測された水分子マイグレーションは、AA がイオン化に伴い正電荷をもつことが引き金になると考えている。

そこで、本研究では分子内の電荷分布の違いが水分子ネットワーク及び水分子マイグレーションに与える影響を調査するため、N-フェニルエチルアセトアミド(NPEA 図 1)に注目した。NPEA の水和クラスターに赤外分光を適用し、得られた赤外スペクトルを量子化学計算を用いて解析することで、イオン化に伴う水和構造の変化について調査した。

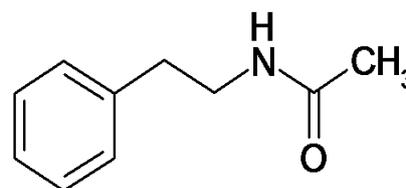


図 1 N-フェニルエチルアセトアミド

【実験】

超音速ジェット法によって生成した NPEA-(H₂O)_n (n=0-7) の 2 波長共鳴多光子イオン化((1+1') REMPI)スペクトル、S₀状態および D₀状態における IR-dip スペクトルを測定した。また、量子化学計算(m062x/6-31++G**)を用いてクラスターの安定構造および振動スペクトルを計算し、実験結果と比較することでクラスター構造の帰属を行った。

【結果と考察】

NPEA-(H₂O)_n (n=0-7) の(1+1') REMPI スペクトルを測定した。それぞれの(1+1') REMPI スペクトルに観測された振電バンドをプローブして IR-dip スペクトルを測定した。

[NPEA]⁺をモニターしたときの(1+1') REMPI スペクトルにおいて 37638cm⁻¹に観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトル、および CO 基に水分子が 1 つ水素結合した CO クラスターの理論スペクトルを図 2 に示す。実測のスペクトルでは、3488 cm⁻¹および 3720cm⁻¹に振動バンドが観測されている。理論スペクトルとの比較から、3488cm⁻¹のバンドは NPEA の自由 NH 伸縮

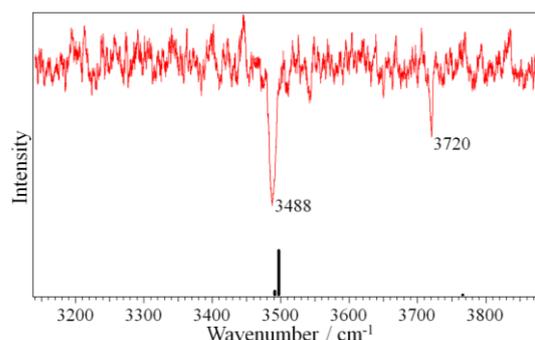


図 2 CO クラスターの IR-dip スペクトル

振動と水素結合した水分子の OH 伸縮振動が重なっており、 3720cm^{-1} のバンドは水分子の自由 OH 伸縮振動に帰属した。よって、 37638cm^{-1} に観測されたバンドは、CO 基に水分子が1つ水素結合した CO クラスタに帰属出来た。

$[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ をモニターした(1+1') REMPI スペクトルにおいて 37703cm^{-1} に観測されたバンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを図3に示す。 3400cm^{-1} , 3476cm^{-1} , 3590cm^{-1} および 3720cm^{-1} に振動バンドが観測された。量子化学計算との比較から、図3に観測された振動バンドは、水素結合した NPEA の NH 伸縮振動、水素結合した水分子の OH 伸縮振動、および水分子の ν_1 , ν_3 伸縮振動に帰属した。一方、NPEA の自由 NH 伸縮振動は観測されていない。以上の結果から、 37703cm^{-1} に観測されたバンドは、NH 基と CO 基に水分子がそれぞれ1つずつ結合した NHCO クラスタである事が分かった。

次に、 $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ および $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ をモニターした(1+1') REMPI スペクトルにおいて 37589cm^{-1} に観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを図4に示す。 $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ および $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ のどちらをモニターしても同一の IR-dip スペクトルが観測された。量子化学計算(図4下)との比較から、 37589cm^{-1} に観測されたバンドは、NH 基から CO 基へと水3分子が鎖状に水素結合した 3-chain 構造に帰属出来た。

図5に $[\text{NPEA}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=5-7$) をモニターしたときに観測された振電バンドをプローブした場合の IR-dip スペクトルを示す。図5をみると、振動構造がそれぞれ異なることから、これらは異なる水和構造をもつことが分かる。しかしながら、今のところクラスタの構造は決定できていない。

当日は、図5に示した IR-dip スペクトルの詳細な解析に加え、今回観測した NPEA 水和クラスタをイオン化したときに得られる D_0 状態の赤外スペクトルを報告し、イオン化に伴う NPEA 水和クラスタの水素結合ネットワークの変化について考察する。

【参考文献】 [1] Sakota et al. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 626–630

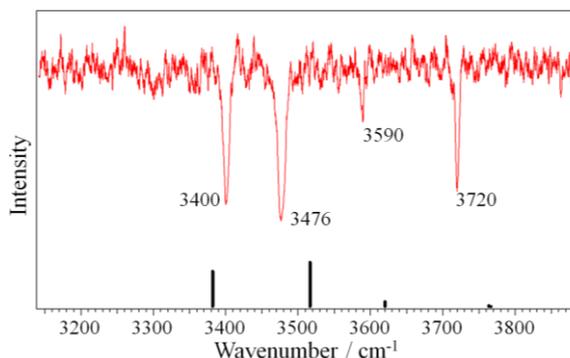


図3 NHCO クラスタの IR-dip スペクトル

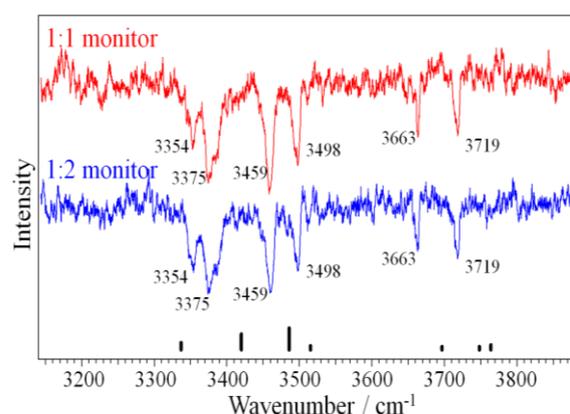


図4 3-chain 構造の IR-dip スペクトル

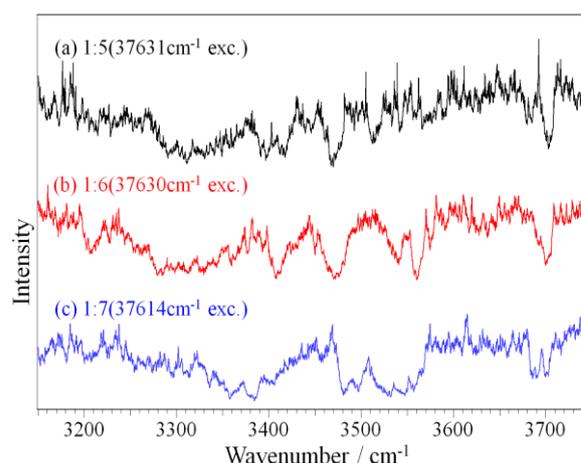


図5 NPEA-(H₂O)₅₋₇ の IR-dip スペクトル