

1P019

N-メチルアセトアミドと *N,N*-ジメチルアセトアミドの減衰全反射遠紫外スペクトルの溶媒依存性と温度依存性

(関学大院・理工¹, 食総研², 倉敷紡績³)

○泰永愛佳¹, 森澤勇介¹, 池羽田晶文², 東昇³, 尾崎幸洋¹

【序論】 遠紫外領域 (FUV : 120-200 nm) では、物質の吸収係数が非常に大きいためフルスケールのスペクトルは気体でしか得られず、液体や固体の電子遷移スペクトルは吸収ピークの裾部分しか観測することができなかった。そこで本研究室は、減衰全反射 (Attenuated Total Reflection, ATR) 法を利用した FUV 分光装置 (図 1) を開発して、液体の電子遷移スペクトルの観測を可能にした⁽¹⁾。

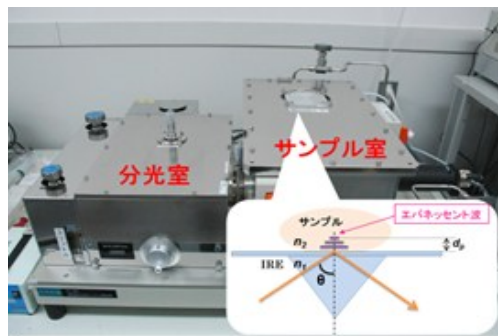


図 1. 独自で開発した減衰全反射遠紫外分光装置

N-メチルアセトアミド (NMA) はタンパク質のペプチド結合やナイロンのような高分子の骨格モデルとして、その水素結合の構造の研究が赤外やラマン分光法を用いて行われてきた。一方、遠紫外領域での研究は実験的困難から気相や希薄溶液に限られていた。ATR-FUV 分光器を用いることで、今までに観測することができなかった純液体や濃厚溶液の遠紫外スペクトルが観測可能となった。本研究では、純液体、溶媒の極性およびプロトン性を変えた濃度変化による溶質の ATR-FUV スペクトルの変化を観測し、溶質と溶媒間の相互作用と電子状態の変化の関係について調べた結果を報告する。

【実験】 図 1 の ATR-FUV 分光器を用いて、ATR-FUV スペクトルの測定を行った。光源は重水素ランプ、内部反射部材はサファイアである。測定範囲は 145-260 nm で、測定サンプルは *N*-メチルアセトアミド (以下 NMA) および *N,N*-ジメチルアセトアミド (以下 NdMA) を用いた。溶液の濃度は 2.0-10.0 M を 2M ごとで、溶媒には比誘電率の大きいプロトン性両性の水 (超純水)、比誘電率の小さいプロトン受容性のテトラヒドロフラン (THF) およびジエチルエーテル (DEE)、比誘電率の小さい非プロトン性のシクロヘキサンを使用した。観測した ATR-FUV スペクトルに対して Kramers-Kronig 変換 (KKT) を行い⁽²⁾、吸収係数 (κ) を算出した。そして溶媒のスペクトルを差し引いた後、次の式を用いて吸光係数 (ε) を求めた。 $\varepsilon = 4\pi\kappa/c\lambda$ (c : 濃度、 λ : 波長)

【結果及び考察】 NMA、NdMA の水溶液におけるそれぞれの ε スペクトルを図 2 に示す。NMA では 184 nm 付近に、NdMA で 192 nm 付近に観測されたピークは気相の研究から π - π^* 遷移であると考えられる⁽³⁾。

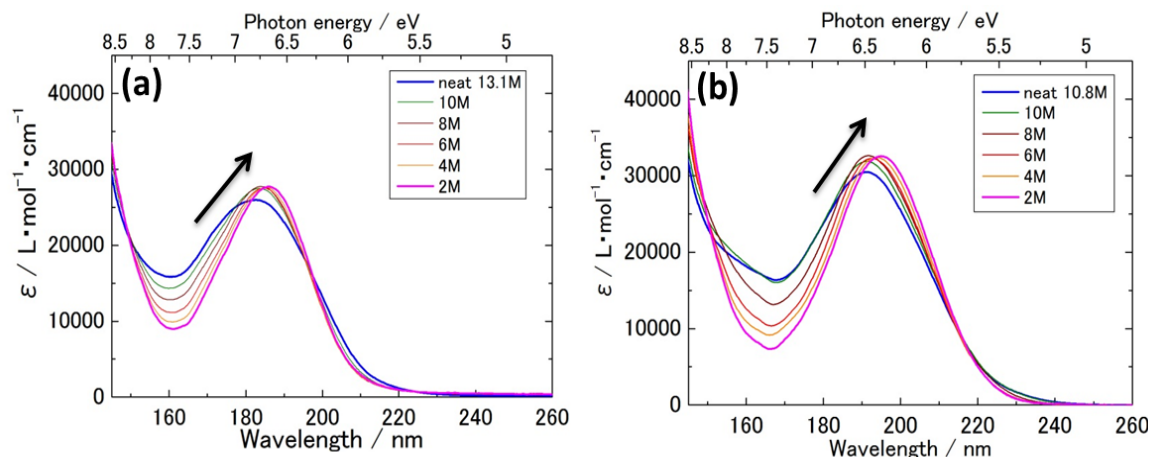


図 2. (a)NMA と (b)NdMA 水溶液の吸収係数 ϵ スペクトルの濃度依存性

NMA、NdMA いずれの水溶液でも低濃度になるにつれてピークトップが長波長シフトすることがわかった。他の溶媒におけるピークトップの変化を観測したところ、いずれも水溶液同様の長波長シフトが見られた。そして、ピークトップのシフト量は溶媒に依存していることがわかった。ピークシフト量と溶質-溶媒のモル比の関係を図 3 に示す。ピークシフト量について考察すると、水素結合が形成すると考えられる溶質-溶媒の組み合わせを除く (NdMA と THF、ジエチルエーテル、シクロヘキサンの組のみ考える) と、溶媒の比誘電率とピークシフト量に相関があることがわかり、溶媒の比誘電率と水素結合の形成が競合してピークシフトしていると考えられる。水素結合の効果だけを見るために温度変化実験を行い、その結果についても当日報告する予定である。

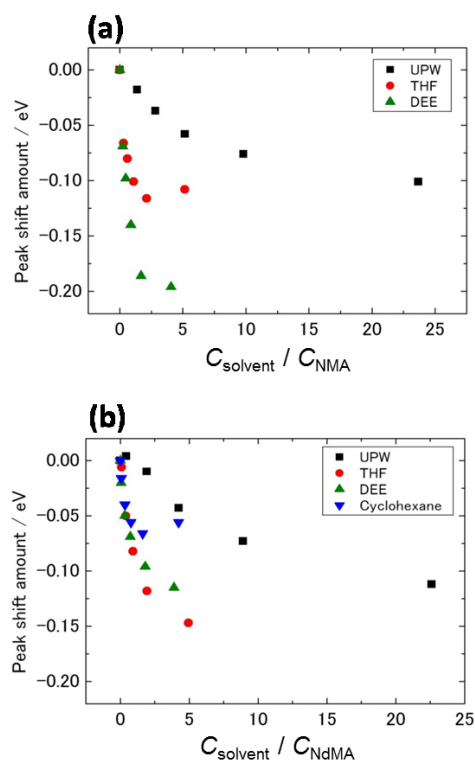


図 3. (a)NMA と (b)NdMA の π - π^* 遷移の各溶媒に対するピークシフト

【参考文献】

- (1) N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 103107 (2007)
- (2) A. Ikehata, Y. Ozaki, N. Higashi, *J. Chem. Phys.* **129**, 234510 (2009)
- (3) K. Kaya, S. Nagakura, *Theoret. Chim. Acta.* **7**, 117 (1967)