

2A15

赤外吸収分光によるピロール-アセトニトリルクラスターの溶媒和構造の研究

(兵庫県立大院・物質) ○岩本 純一、松本 剛昭、本間 健二

【序】アセトニトリル (AcN) は代表的な非プロトン性極性溶媒である。その特徴的な物性は、大きな永久双極子モーメント (3.44 D) を持つことである。そのため、極性分子を溶解させた場合、溶質溶媒間の双極子-双極子相互作用による安定化が期待される。一方、溶質が水素結合供与基 (X-H) を持つ場合、AcN の窒素原子が水素結合受容体として働くことも予想される。従って、AcN と溶質分子との結合様式、及びそれに伴う溶媒和構造の形成は、結合様式の選択性や協同性を解明する上で非常に興味深い研究対象である。そこで本研究では、NH 基をもつ複素環芳香族化合物のピロール (Py) を溶質とした AcN との二成分クラスターを対象として、赤外吸収分光により溶媒和構造の解明を行った。

【実験】Py/AcN 混合ガスを背圧 2 atm のヘリウムで希釈し、超音速ジェット法によって Py-AcN 二成分クラスターを作成した。試料の蒸気圧は Py を 4 Torr、AcN を 1.3、6.4、23.1 Torr とした。また、クラスターの構成分子数を見積もるため、ノズル形状をスリットとピンホールの 2 種類にして、クラスターの生成を行った。クラスターの NH 伸縮振動はキャビティリングダウン分光法により観測した。また、密度汎関数法 (M06-2X/6-311++G(d,p)) によりクラスターの最適化構造および基準振動を計算した。

【結果と考察】図 1(b)に Py/AcN 混合気体により得られた $(\text{Py})_m(\text{AcN})_n$ 二成分クラスターの赤外吸収スペクトルを示す。比較のために、図 1(a)に Py 自己集合体のスペクトルも示す。混合気体のスペクトルには、8 本のシャープなバンドが観測された。そのうち、Py 自己集合体のスペクトルには観測されなかった 3437、3413、3376、3357 cm^{-1} の 4 本のバンドを、二成分クラスターの NH 伸縮振動と結論した。これらのバンド強度を AcN 蒸気圧の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。3437、3413 cm^{-1}

のバンド強度が低蒸気圧で飽和に達しているのに対し、3376、3357 cm^{-1} のバンドは蒸気圧増加に相関している事がわかる。このことから、高波数側の 2 本のバンドは $n=1$ 、低波数側の 2 本は $n=2$ のクラスターの NH 伸縮振動であると帰属した。ここで、3503 cm^{-1} に観測されたバンド (図 1(b)の●) は、吸収が弱いため、AcN 蒸気圧に対する強度比較を行うことはできなかったが、

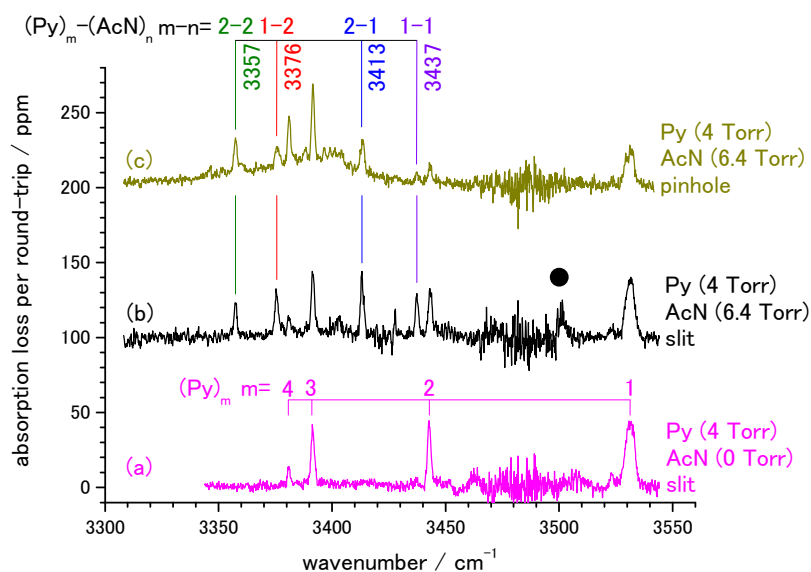


図 1 Py 自己集合体(a)、Py/AcN 混合気体(b)、およびピンホールノズルでの(c)赤外吸収スペクトル

図 1(a)との比較から、このバンドも二成分クラスターによるバンドであることが確認された。

次に、ピンホールノズルを用いて測定したスペクトルを図 1(c)に示す。ノズル形状の違いによりクラスターサイズ分布が変化する¹⁾ことを用いて、スリットノズルで測定した図 1(b)のスペクトルと強度比較をすることにより、各バンドの分子数を見積もることができる。スリットノズルでのバンド強度に対するピンホールノズルでのバンド強度の比

は、 3437 cm^{-1} は $1/4$ 、 3413 および 3376 cm^{-1} は $1/2$ 、 3357 cm^{-1} は 1 となり、ノズル形状をスリットからピンホールに替えることによるバンド強度の変化の程度は、大きく 3 種類に分けられた。 3437 cm^{-1} のバンドは試料が非常に希薄な条件下においても吸収が見られたため、このバンドを 2 分子で構成されたクラスターによるものであるとすると、 3413 、 3376 cm^{-1} のバンドは 3 分子、 3357 cm^{-1} のバンドは 4 分子で構成されるクラスターによるものと見積もることが出来る。以上より、二成分クラスターに由来する 4 本のバンドの帰属を図 1 に示したように決定した。

次に、最適化構造と基準振動の計算により、二成分クラスターの構造を決定した。図 3 に 1-1 および 1-2 クラスターの構造を示す。1-1 クラスターは、 $\text{NH}\cdots\text{N}$ で水素結合をしている構造 (HB) と、Py と AcN の双極子間で相互作用している構造 (DI) の 2 つが安定構造として得られた。HB、DI 構造の NH 振動の振動数はそれぞれ 3424 、 3495 cm^{-1} と計算された。したがって、赤外スペクトルで観測された 3437 cm^{-1} のバンドを HB 構造、また 3503 cm^{-1} のバンドを DI 構造によるものであると帰属した。次に、1-2 クラスターについては $\text{NH}\cdots\text{N}$ 水素結合と双極子間相互作用の両方が協同して環状構造を形成している構造 (Cyclic、 3386 cm^{-1})、Py-AcN 間の双極子-双極子相互作用により層状構造を形成している構造 (Sandwich、 3473 cm^{-1})、および 3 分子が一直線上に並ぶ構造 (Linear、 3398 cm^{-1}) の 3 つが安定構造として得られた。Cyclic 構造の振動数が実測の値とよく一致し、また結合エネルギーも Sandwich 構造より 11.3 kJ/mol 、Linear 構造より 23.5 kJ/mol 大きいことから、1-2 クラスターは Cyclic 構造が支配的であると結論付けた。なお、講演では他のクラスターの構造についても紹介し、これらの構造の詳細についても議論する予定である。

[1] Y. Matsumoto and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007)

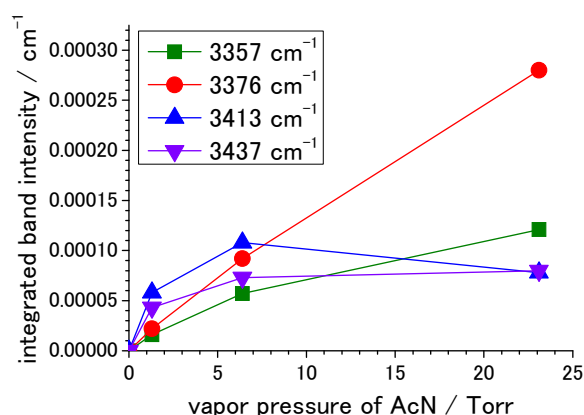


図 2 AcN 濃度に対するバンド強度変化

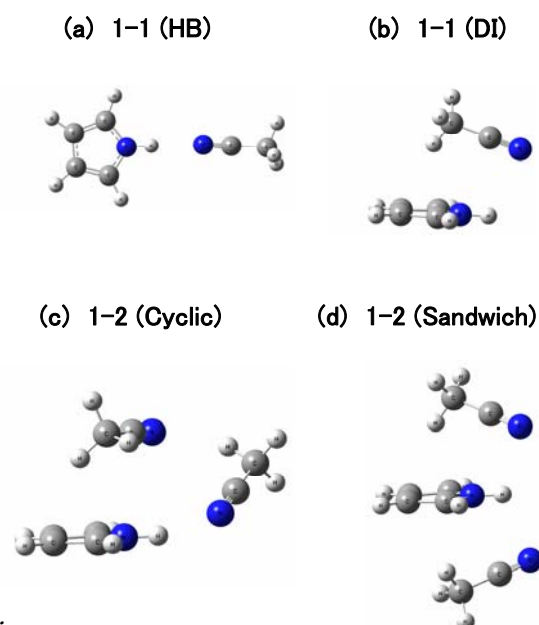


図 3 理論計算による 1-1、1-2 クラスターの構造