

水溶液中の有機分子の局所構造の元素選択的観測： アセトニトリル水溶液とピリジン水溶液の軟 X 線吸収分光

(分子研,¹ 総研大²) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 小杉信博^{1,2}

Element specific observation of local structures of organic molecules in aqueous solutions: Soft X-ray absorption spectroscopy of aqueous acetonitrile and pyridine solutions

(IMS,¹ SOKENDAI²) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ and N. Kosugi^{1,2}

【序】

水溶液中の有機分子は溶媒の水分子との間に、水素結合や双極子相互作用による弱い結合を形成することが知られている。軟 X 線吸収分光法(XAS)は水溶液中の軽元素(C, N, O など)周りの局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法であり、最近我々が開発した液体セルにより透過法 XAS 測定が可能になった[1]。これまでは O-K 吸収端 XAS により水溶液中の水分子側の相互作用が調べられてきたが[2]、溶質である有機分子周りの局所構造は調べられてこなかった。そこで本研究では異なる濃度のピリジン水溶液とアセトニトリル水溶液の C-K, N-K 吸収端 XAS 測定を行い、水溶液中のアセトニトリル分子とピリジン分子周りの相互作用を元素選択的に明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U に、透過法 XAS 測定のための液体セルを接続して行った。液体層は 2 枚の Si_3N_4 膜(100 nm 厚)で挟むことにより作成して、その周りを流通する常圧のヘリウム圧を調整することで、その厚さを 20 nm – 2000 nm の範囲で調整可能である[1]。XAS 測定は液体層を透過した軟 X 線を検出することにより行った。

【結果と考察】

1. ピリジン水溶液の局所構造

ピリジン水溶液中において、ピリジンの N 原子と水分子の間に水素結合が形成することが振動分光から提案されているが[3]、その局所構造は明らかではない。図 1(a) に異なる濃度のピリジン水溶液 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ の C-K XAS を示す。C 1s $\rightarrow \pi^*$ 軌道には 2 つのピークがあり、最初のピーク(C1)がメタ位とパラ位の C 原子であり、2 番目のピーク(C2)がオルト位の C 原子である。また図 1(b) に異なる濃度のピリジン水溶液の N-K XAS を示すが、N 1s $\rightarrow \pi^*$ 軌道はピリジンの N 原子を反映する。

図 2 に液体ピリジン(X=1.0)からの C1, C2, N ピークのエネルギーシフトの濃度依存性を示す。メタ位とパラ位を反映する C1 ピークは水の割合が増えても、そのピーク位置はほとんど変化しない。一方、オルト位を反映する C2 ピークは水の割合が増えるほど、高エネルギーシフトする。N 原子のピークは、水の割合が増えると、更に大きな高エネルギーシフトすることが分かった。エネルギーシフトの大きさの順(N > C2 > C1)から、N 原子と水分子が

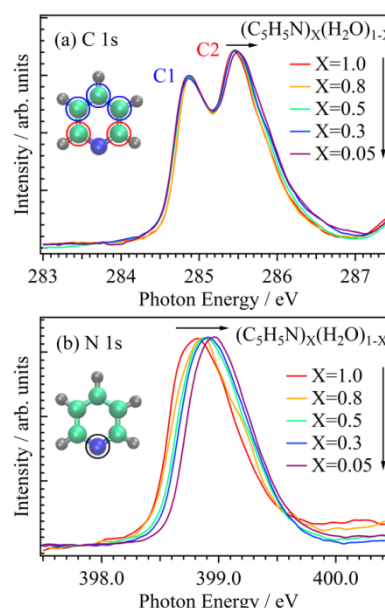


図 1. 異なる濃度のピリジン水溶液の(a) C-K, (b) N-K XAS。

大きく相互作用していることが分かる。このことから、図2の挿図に示すように、ピリジンのN原子と水分子の間に水素結合が形成しているモデルを強く支持する。

2. アセトニトリル水溶液の局所構造

アセトニトリル水溶液中における、アセトニトリルと水分子には2つのダイマー構造が提案されている[4]。一つはピリジン同様に、アセトニトリルのN原子と水分子の水素結合(1)であり、もう一つはアセトニトリルのC≡N基のC原子付近に双極子相互作用により水分子が配位する構造(2)である。O-K XAS から双極子相互作用(2)が優勢であるとの報告があるが[2]、アセトニトリル側から調べていないため、その局所構造は不明である。図3(a)に異なる濃度のアセトニトリル水溶液 $(\text{CH}_3\text{CN})_X(\text{H}_2\text{O})_{1-X}$ のC-K XASを示す。水の割合が増えるほど、C≡N基由来のC 1s $\rightarrow \pi^*$ ピークが高エネルギーシフトすることが分かる。一方、図3(b)にアセトニトリル水溶液のN-K XASを示すが、C≡N基由来のN 1s $\rightarrow \pi^*$ ピークは濃度変化に対してほとんど変化しないことが分かった。

図4に液体アセトニトリル($X=1.0$)からのC, Nピークのエネルギーシフトの濃度依存性を示す。水の割合が増えるほど、Cピークは高エネルギーシフトするが、Nピークはほとんどシフトしない。先ほどのピリジン水溶液において、ピリジンのN原子と水分子が水素結合すると、Nピークが大きくシフトする。このことから、アセトニトリル水溶液において、水素結合モデル(1)はほとんど存在しないと考えられる。一方、Cピークの高エネルギーシフトは、C≡N基のC原子と水分子の双極子相互作用により起こり、双極子モデル(2)がアセトニトリル水溶液において優勢であることが明らかになった。

また図4(a)に示すように、Cピークのエネルギーシフトには、 $X=0.75$ と $X=0.2$ を境にして、3つの濃度領域があることが分かった。過去の研究でも $0.75 > X > 0.2$ でアセトニトリルと水が均一に混ざらない状態があることが示唆されていて[5]、この結果とよく一致する。この濃度領域については、講演で詳しく議論する予定である。

[1] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[2] N. Huang *et al.*, J. Chem. Phys. **135**, 164509 (2011).

[3] S. Schlücker *et al.* J. Phys. Chem. A **105**, 9983 (2001).

[4] I. Bakó *et al.*, Chem. Phys. **316**, 235 (2005).

[5] C. Moreau and G. Douhéret, J. Chem. Thermodyn. **8**, 403 (1976).

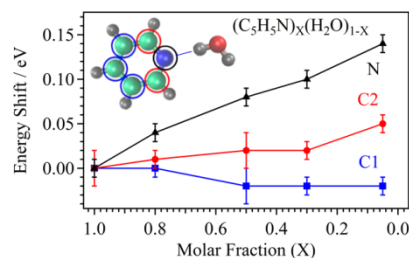


図2. 異なるモル比率における、ピリジン水溶液のC1, C2, Nピークのエネルギーシフト。

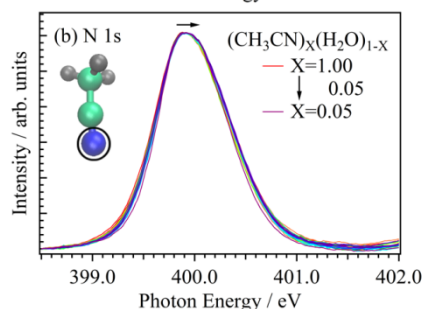
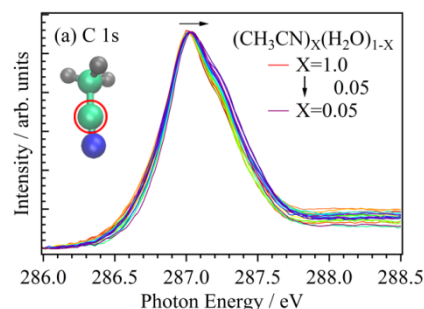


図3. 異なる濃度のアセトニトリル水溶液の(a) C-K, (b) N-K XAS。

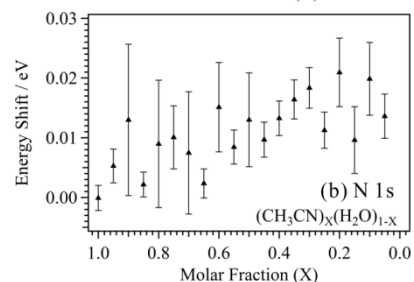
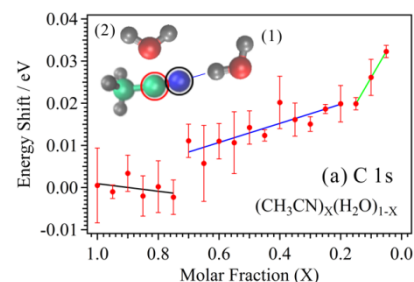


図4. 異なるモル比率における、アセトニトリル水溶液の(a) C, (b) Nピークのエネルギーシフト。