

*N,N*-dimethylacetamide の溶媒和モデルの密度汎関数計算神戸大院自<sup>1</sup>, 広大院理<sup>2</sup>, 関学大理工<sup>3</sup>○田中 丈幸<sup>1</sup>, 勝本 之晶<sup>2</sup>, 大野 隆<sup>1</sup>, 大野 啓一<sup>2</sup>, 尾崎 幸洋<sup>3</sup>

【緒言】*N,N*-dimethylacetamide [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>; NdMA]は、比較的構造が単純であり、様々な溶媒に溶けるので、多様な溶媒効果を包括的に研究するのに適した化合物である。アミド基を有する formamide や acetamide などの類似化合物と比較して、高濃度でもほとんど自己会合しないと予想され、NdMA と溶媒分子の相互作用のみが解析可能である。一般に、赤外吸収スペクトルにおいて、C=O 基の伸縮振動は非常に強い吸収バンドとして観測され、溶媒効果によって大きくその強度および波数を変化させることが知られている。したがって、NdMA の赤外吸収スペクトルを測定することによって、C=O 基の溶媒和状態に関する情報が得られると期待される。近年、多くの有機化合物の密度汎関数計算が実測の赤外吸収スペクトルと良い一致を示すことが報告されており、赤外吸収分光法と相補的に用いることによって、NdMA の溶媒和状態についてより詳細な解析が可能である。本研究では、様々な溶媒中の NdMA の赤外吸収スペクトルを解釈するために、NdMA 溶媒和モデルの密度汎関数計算を行い、NdMA と溶媒分子の相互作用を考察した。

【実験及び計算】赤外吸収スペクトルの測定は、全反射吸収測定法、透過法、マトリックス単離法によって行った。密度汎関数計算には Gaussian98 を用いた。本研究の溶媒和モデルにおいて、NdMA の C=O 基近傍に溶媒分子を配置し、構造最適化後に波数と赤外吸収強度を計算した。水では二つ、メタノールでは一つあるいは二つ、その他の溶媒では一つの溶媒分子を配置して計算を行った。密度汎関数計算は B3LYP/6-311+G(d)レベルで行い、得られた波数には 0.97 のスケール因子をかけて計算波数とした。

【結果及び考察】様々な溶媒に溶かした NdMA の C=O 伸縮振動バンドの実測と計算波数の関係を図 1 に示す。密度汎関数計算による溶媒和モデルが実測の溶媒効果を良く再現していることが分かる。C=O 伸縮振動バンドの波数変化について物理的意味を考えるために、計算によって得られた波数と結合エネルギーの相関を調べた(図 2)。結合エネルギーは溶媒和モデルのエネルギーから NdMA と溶媒分子のエネルギーを引くことによって得られた。NdMA の C=O 伸縮振動バンドの計算波数は、NdMA と溶媒分子の相互作用の大きさを表していることが分かる。よ

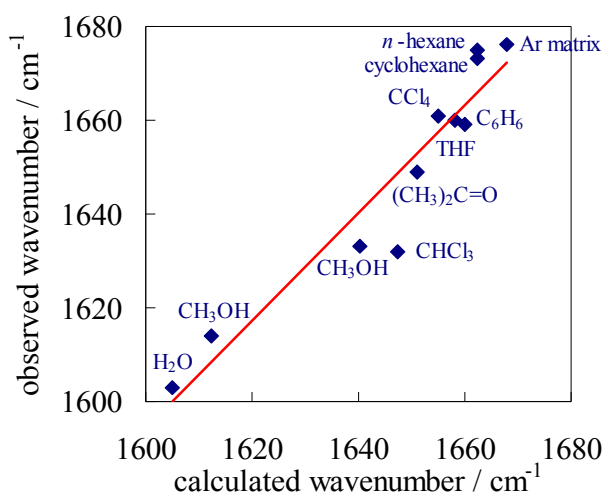


Fig. 1. Correlation of calculated and observed wavenumbers for C=O stretching band of NdMA dissolved in various solvents.

って、実測の波数変化は NdMA と溶媒分子の相互作用の大きさに関係している。

図 1 において、NdMA 水溶液の C=O 伸縮振動バンドが最も低波数(1603  $\text{cm}^{-1}$ )に観測されたのは、二つの水分子との相互作用に起因していることが示唆される。メタノールの場合、C=O 伸縮振動領域に二つのピーク(1614 および 1633  $\text{cm}^{-1}$ )が観測され、1614  $\text{cm}^{-1}$  のピークは水分子と同様に二つのメタノール分子との相互作用に、1633  $\text{cm}^{-1}$  のピークは一つのメタノール分子との相互作用に帰属される。水やメタノール分子との水素結合による実測波数は密度汎関数法による計算波数と良い一致を示している。

クロロホルム溶液においてもメタノール溶液とほぼ同じ 1632  $\text{cm}^{-1}$  に一つのピークが観測された。このことから、クロロホルムも NdMA に対してプロトン供与性溶媒として働くことが分かる。しかし、クロロホルム分子は立体障害から NdMA の C=O 基に二分子が相互作用することができないため、一つのピークしか観測されなかったと推測される。また、アセトンは一般にプロトン供与性溶媒に分類されないが、その pKa (~20)はベンゼンの pKa (~43)より小さく、メチル基のプロトンがクロロホルムと同様に NdMA の C=O 基と相互作用していると推察される。NdMA の C=O 基とアセトン分子の相互作用による C=O 伸縮振動バンドの波数の計算値は実測値と良く一致しているが、クロロホルム分子との計算値は実測値より少し高波数側に計算された。このことは本研究の溶媒和モデルでは考慮しなかったクロロホルム分子の運動性やそれらが作る誘電的環境などに起因していると考えられる。

アルゴン・マトリックス単離法では NdMA の C=O 伸縮振動バンドが 1676  $\text{cm}^{-1}$  に観測されており、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン溶液で観測されたそれぞれ 1675 や 1673  $\text{cm}^{-1}$  とほぼ同じ波数であった。したがって、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン分子は NdMA の C=O 基とほとんど相互作用していないと推測され、密度汎関数計算の結果とも矛盾しない。一方、NdMA の四塩化炭素、THF、ベンゼン溶液において観測された波数(それぞれ 1661、1660、1659  $\text{cm}^{-1}$ )は、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン溶液に比べて 15  $\text{cm}^{-1}$  程度低波数にシフトしており、C=O 基と弱く相互作用していることを示している。この弱い相互作用による低波数シフトも密度汎関数計算によって再現されている。

C=O 伸縮振動バンド以外にも NdMA の赤外吸収スペクトルにおいて溶媒効果を示す振動バンドが観測され、本研究の溶媒和モデルの妥当性を検証しながら、NdMA と溶媒分子の相互作用を考察する。以上により、NdMA の溶媒効果を詳細に解析することによって、NdMA と溶媒分子の相互作用を理解するだけでなく、溶媒分子の特徴を露にすることができると期待される。

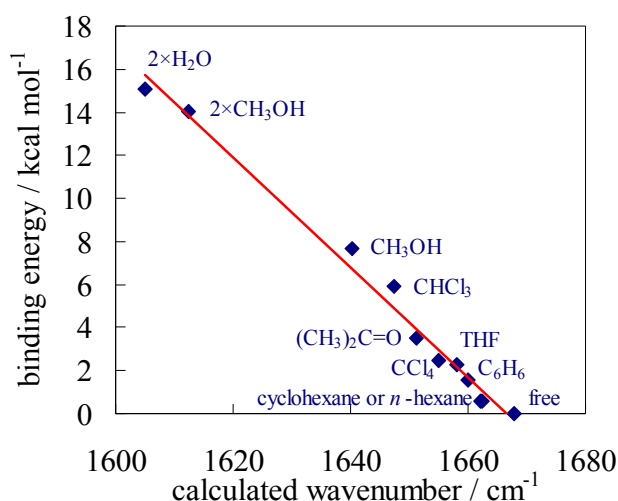


Fig. 2. Correlation of calculated wavenumbers and binding energies for the solvation model of NdMA at B3LYP/6-311+G(d) level.