

水溶液中における芳香族化合物の分子間ダイナミクスに与える置換基の電荷の影響

(千葉大院理) ○清水 柁子・城田 秀明

Charge Effects of Side Groups on Intermolecular Dynamics of Aromatics in Aqueous Solutions
(Department of Chemistry, Chiba University) ○Masako Shimizu, Hideaki Shirota

In this study, we have investigated the charge effects of the side group of aromatics on the intermolecular dynamics in aqueous solutions by means of femtosecond Raman-induced Kerr effect spectroscopy¹⁾. We measured 0.5–9.0 M aqueous solutions of 4-methylpyridine (MPy), neat MPy (10.0 M), 0.5–2.0 M aqueous solutions of aniline hydrochloride (AnHCl), and neat water at 298 K.

The first moment (M_1) values of the difference low-frequency spectra below 250 cm^{-1} between the solutions and neat water coming from intermolecular vibrations were 56.7 cm^{-1} in 1.0 M aqueous solution of MPy and 67.7 cm^{-1} in that of AnHCl. M_1 discussed here was obtained from the spectra subtracted the contribution of intramolecular vibrational band. M_1 of 0.5 and 2.0 M aqueous solutions of AnHCl were also higher in frequency than those of MPy, and the difference in M_1 between the aqueous solutions of charged and neutral aromatics did not much depend on the concentration. A similar charge effect was also observed in aqueous solutions of imidazole and imidazole hydrochloride²⁾. A stronger hydrogen bonding interaction between water and aromatics with charged side group than neutral group likely also affect the librational motion.

Keywords : Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy, Low-Frequency Spectrum, Intermolecular Vibration, Aromatic, Aqueous Solution

本研究では芳香族化合物の置換基の電荷が水溶液中における分子間ダイナミクスに与える影響をフェムト秒ラマン誘起カー効果分光で検討した¹⁾。具体的には 0.5–9.0 M の 4-メチルピリジン (MPy) 水溶液および液体 MPy (10.0 M)、0.5–2.0 M のアニリン塩酸塩 (AnHCl) 水溶液と純水について 298 K で測定を行った。

分子間振動が現れる 250 cm^{-1} 以下の低振動数領域における各水溶液と水の差スペクトルの一次モーメント (M_1) の値は 1.0 M の MPy 水溶液では 56.7 cm^{-1} 、1.0 M の AnHCl 水溶液では 67.7 cm^{-1} となった。ここでの M_1 は分子内振動バンドの寄与が除かれている。また、0.5 M と 2.0 M でも AnHCl 水溶液の M_1 の方が MPy 水溶液のものより高振動数側であり、その差は濃度にあまり依存しなかった。以前に芳香環自体の電荷の影響を調べるためにイミダゾールとイミダゾール塩酸塩の水溶液で実験を行い、今回の結果と同様の電荷の効果が観測された²⁾。水との水素結合が置換基に電荷を有する芳香族化合物でも、中性のものより強まることで回転的なライブラレーションが速くなったと考えられる。

1) H. Shirota, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14262–14275.

2) M. Shimizu & H. Shirota, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 4309–4323.