

時間分解赤外分光法による水・アルコール中での酢酸の振動緩和ダイナミクス

(神戸大・分子フォト¹・神戸大・自然²・CREST/JST³)○伴野 元洋¹・太田 薫²・富永 圭介^{1,2,3}

【序】溶液中の化学反応について詳細な議論を行う際、溶質・溶媒間相互作用に関する知見を得ることは不可欠である。特に、水溶液をはじめとするプロトン性溶媒中では、溶質・溶媒間に形成される水素結合が、溶質の分子環境に大きな影響をおよぼすことが推察される。したがって、プロトン性溶媒中での溶質・溶媒間水素結合を介した分子間相互作用に関する知見は、自然界において重要な反応場である水溶液中の化学反応メカニズムの議論に対し、きわめて有用であると考えられる。

本研究では、時間分解赤外ポンプ・プローブ分光法を用いて、酢酸のC=O伸縮振動ダイナミクスを観測した。酢酸のC=O基は、1 mol dm⁻³以下の希薄水溶液中で水分子と水素結合錯体を形成する¹。したがって、C=O伸縮振動ダイナミクスは、溶質・溶媒間の水素結合を介した相互作用を反映すると予想される。本研究では、重水・メタノール中での酢酸C=O伸縮振動ダイナミクスを観測し、溶質・溶媒間相互作用に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】再生増幅したTi:sapphireレーザーの出力によって光パラメトリック増幅器を励起し、得られた二色の近赤外光の差周波(1700 cm⁻¹, 1.2 μJ, 1 kHz)をポンプ光・プローブ光として時間分解分光を行った。試料を透過したプローブ光を分光器によって分散した後、32チャンネルMCTアレイ検出器を用いて強度を観測した。

試料として 0.3 M酢酸溶液を調整した。溶媒として重水および3種類のメタノール同位体(CH₃OH, CH₃OD, CD₃OD)を用いた。

【結果・考察】重水・メタノール中での酢酸の定常赤外吸収スペクトルにおいて、C=O基の伸縮振動に対応する吸収バンドが 1700 cm⁻¹付近に観測された。溶媒中での吸収バンドを図1に示す。四塩化炭素中で孤立した酢酸の吸収バンドは 1767 cm⁻¹に観測されており²、水素結合によって吸収バンドが低波数方向へとシフトしたことがわかる。また、吸収バンドは明らかに単一のローレンツ関数でフィットすることはできず、この結果は溶液中でのC=O基の環境が不均一に存在することを示すと考えられる。

時間分解赤外ポンプ・プローブ分光によって、酢酸 C=O伸縮振動励起後の吸光度変化を観測した。その結果、高波数側に定常吸収バンドの褪色、低波数側に $\nu=2\leftarrow 1$ の遷移に対応する過渡吸収によるシグナルがそれぞれ観測された。観測した差スペクトルの時間変化を、以下の式によるグローバルフィッティング法を用いて解析した。

$$A(\nu, t) = a(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + b(\nu) \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

ここで、 A は波数 ν ・遅延時間 t における吸光度変化、 a は時

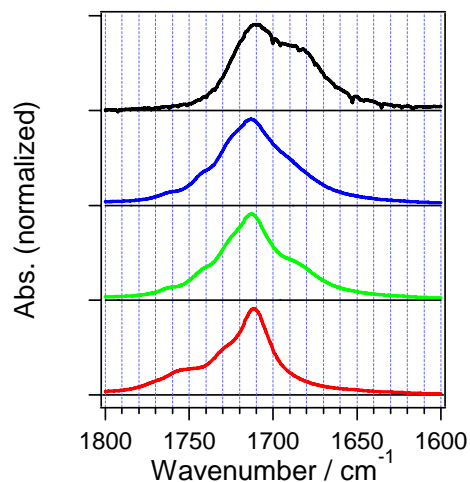


図1. D₂O, CD₃OD, CH₃OD, CH₃OH中の酢酸の定常赤外吸収スペクトル

定数 τ_1 で減衰する成分のスペクトル、 b は時定数 τ_2 で減衰する成分のスペクトルをそれぞれ表す。用いたすべての溶媒について、酢酸C=O伸縮振動励起後のスペクトル変化は、(1)で示した減衰する二成分の和で再現することができた。各溶媒において決定した時定数 τ_1, τ_2 を表1に、それぞれの時定数で減衰する成分 a, b を図2に示す。

表1. グローバルフィッティングにより求めたシグナル減衰の時定数 τ_1, τ_2

Time constants / ps	D ₂ O	CD ₃ OD	CH ₃ OD	CH ₃ OH
τ_1	0.45±0.20	0.71±0.07	0.96±0.07	0.54±0.07
τ_2	0.98±0.10	2.25±0.27	2.94±0.35	1.53±0.15

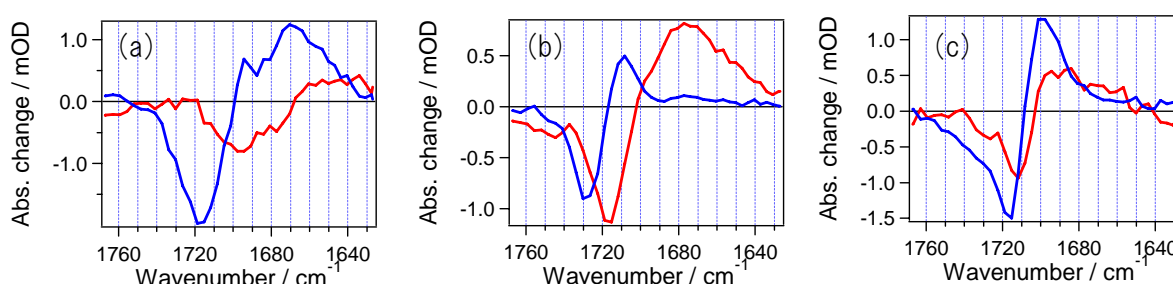


図2. グローバルフィッティングにより求めた減衰成分のスペクトル(時定数 τ_1 で減衰する成分 a と時定数 τ_2 で減衰する成分 b)。 (a) D₂O, (b) CD₃OD, (c) CH₃OH中でのもの。

図2のように、用いたすべての溶媒中で、小さい時定数 τ_1 で減衰する成分は低波数側に、大きい時定数 τ_2 で減衰する成分は高波数側に褪色のピークが観測された。

カルボニルC=O基の酸素原子は非共有電子対を二組有するため、最大で二つの溶媒分子と水素結合を形成すると考えられる。また、カルボニル基と溶媒分子が水素結合を形成すると、その水素結合の関与する低振動モードの数が増加することで、C=O伸縮振動と共鳴する波数周辺の振動状態密度が増加する。この振動状態密度の増加によって、振動エネルギー緩和過程は促進されることが予想される。図2で観測された実験結果においては、低波数側に観測されたシグナルが速く減衰し(時定数 $\tau_1=0.45\sim 0.96$ ps)、高波数側に観測されたシグナルが遅く減衰した(時定数 $\tau_2=0.98\sim 2.94$ ps)。したがって、低波数側に観測されたシグナルは溶媒分子二つがカルボニル基と水素結合を形成した溶媒和構造(1:2 錯体)、高波数側に観測されたシグナルは溶媒分子一つがカルボニル基と水素結合を形成した溶媒和構造(1:1 錯体)によるものと結論付けた。

時定数 τ_1, τ_2 およびスペクトル a, b は、溶媒によって大きく異なった。これらの溶媒依存性には、上述した振動状態密度の他、他の分子内振動へのエネルギー再分配や、他の振動モードの倍音・結合音とのフェルミ共鳴が影響をおよぼしている可能性があり、現時点では確定的な議論はできない。講演では、酢酸誘導体である酢酸メチルのC=O伸縮振動ダイナミクスも合わせて、カルボニル基周辺の溶媒和構造と振動ダイナミクスとの関連について議論を行う予定である。

1. F. Genin, F. Quiles, A. Burneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 932-942.
2. M. Lim, R.M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 115 (2001) 7629-7643.