

(東大院・理) ○佐藤 伸, 工藤 千香子, 藪本 宗士, 濱口 宏夫

【序】 2-アミノピリジン-酢酸水素結合体は、錯体内に二つの水素結合を持つ。当研究室石川らのピコ秒時間分解蛍光スペクトル観測によって、この水素結合体は電子励起状態において段階的な二重プロトン移動反応を起こすと報告されている[1]。第1段階のプロトン移動はピコ秒以下の非常に速い時間スケールで起き、第2段階のプロトン移動は5 ps 程度の時定数を持つことが明らかにされている(図1)。本研究では励起状態で二重プロトン移動した水素結合体が、電子基底状態に失活後に生じる逆プロトン移動過程を観測することを目的とし、ナノ秒赤外時間分解分光法を用いて水素結合に関与した NH 変角振動の褪色の回復を観測した。

【実験】 ナノ秒赤外時間分解分光装置[2]は、励起光源としてNd:YAGレーザー励起色素レーザーを用い、励起波長を可変とした(図2)。試料は2-アミノピリジン、酢酸のドデカン溶液(濃度はいずれも $7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-1}$) を膜厚約 200 μm の液膜ジェットとして使用した。

【結果と考察】 図3に2-アミノピリジン/酢酸および、2-アミノピリジンのドデカン溶液の電子基底状態における赤外吸収スペクトル、時間分解赤外差スペクトルを示す。2-アミノピリジン溶液定常吸収スペクトル(図3(b))、 1612 cm^{-1} のバンドを2-アミノピリジン単量体のNH変角振動と帰属した。一方2-アミノピリジン/酢酸混合溶液の定常吸収(図3(a))における 1612 cm^{-1} のバンドは、溶液中に平衡状態を形成して混在する単量体のNH変角振動と2-アミノピリジン-酢酸水素結合体の水素結合に関与しないNH基の変角振動が重なった振動バンドであると考えている。このバンドから約 24 cm^{-1} 高波数側にシフトした 1636 cm^{-1} のバンドは、2-アミノピリジン溶液に酢酸を加えたことで新たに出現したバンドであり、これを水素結合体の水素結合に関与したNH基の変角振動であると帰属した。

図3(a)の時間分解スペクトルでは、 1612 cm^{-1} 、 1636 cm^{-1} のバンドがいずれも、光励起に伴う褪色とその回復を示しているのに対し、図3(b)の単量体の時間分解スペクトルでは 1612 cm^{-1} において

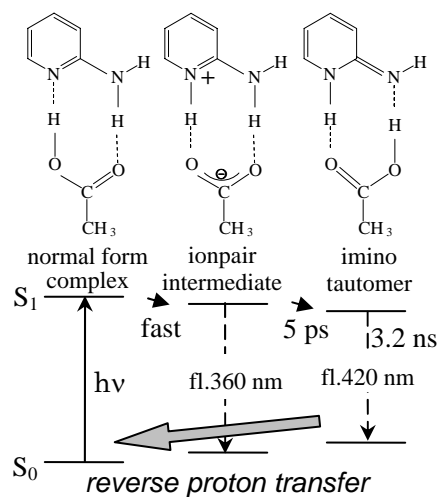


図1 2-アミノピリジン-酢酸水素結合体の二重プロトン移動ダイナミクス

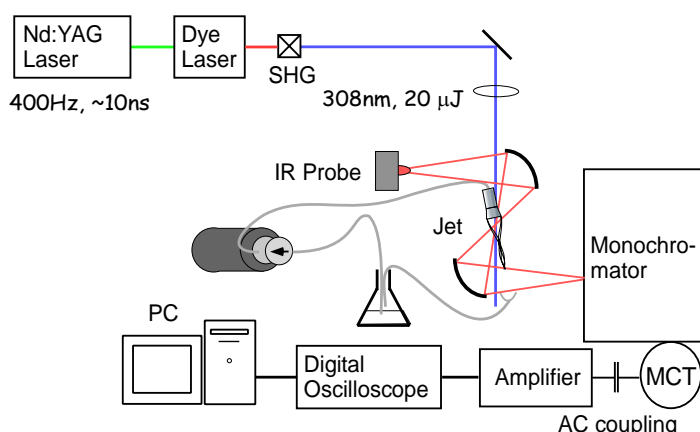


図2 ナノ秒赤外時間分解分光装置

褪色回復が、 1625 cm^{-1} より高波数側の領域で過渡吸収が観測されている。この単量体の時間分解スペクトルに対して特異値分解(SVD)を行ったところ、step関数と $2.5\text{ }\mu\text{s}$ の時定数を持つ単一指数関数の2つの関数で再構成されることが分かった。step関数は基底状態の単量体分子数の減少と、何らかの光反応生成物に起因するもので、一方 $2.5\text{ }\mu\text{s}$ で減衰する成分は褪色回復および、過渡吸収の減衰と一致し、酸素雰囲気下における単量体の最低励起三重項状態(T_1)の寿命に相当すると考えている。

単量体に起因するダイナミクスは2-アミノピリジン/酢酸混合溶液の時間分解スペクトル(図3(a))にも現れている。例えば、単量体の過渡吸収が水素結合体のNH変角振動(1636 cm^{-1})の褪色回復と重なっているのが確認できる。図4に示すNH変角振動の時間変化にはそれがより顕著に表れており、混合溶液の褪色回復(実線)は 1612 cm^{-1} 、 1636 cm^{-1} のバンドでそれぞれ異なった挙動を示している。図4(b)実線の赤外吸収強度変化はごく弱い単量体の過渡吸収の立ち上がり、 100 ns 程度の時定数を持った褪色回復との重ね合わせになっている。この褪色回復の過程には、基底状態の分子の光励起、励起状態二重プロトン移動、基底状態への緩和などのダイナミクスが包括されるが、これらのダイナミクスは更に高速な現象であり、我々はこの 100 ns 程度の減衰が主に基底状態における逆プロトン移動の過程を観測したものであると結論した。

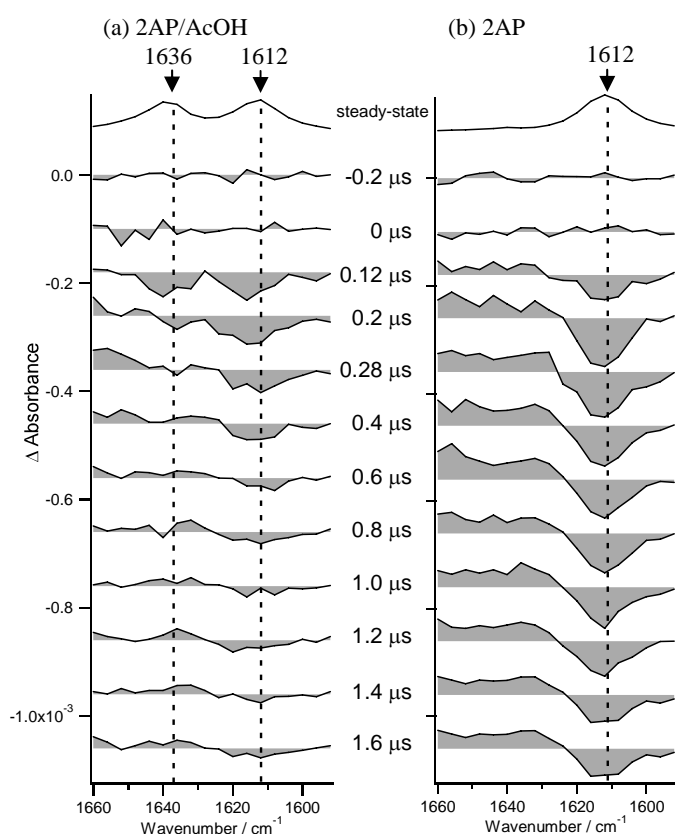


図3 定常状態および、時間分解赤外差スペクトル
(a) 2-アミノピリジン/酢酸 (b) 2-アミノピリジン

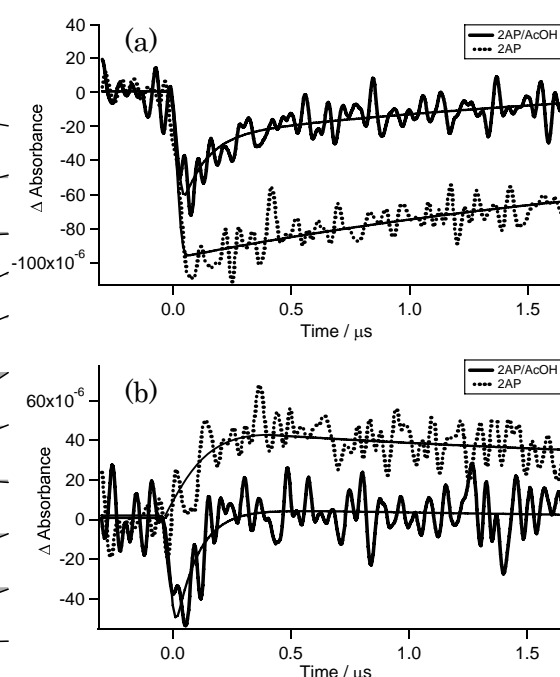


図4 NH変角振動の時間変化 (a) 1612 cm^{-1}
(b) 1636 cm^{-1}
実線は2-アミノピリジン/酢酸混合溶液、
点線は2-アミノピリジン溶液

参考文献

- [1] H. Ishikawa, K. Iwata, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 2305 (2002).
- [2] T. Yuzawa, C. Kato, M.W. George, H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **48**, 684 (1994).