

2P099

サブピコ秒時間分解赤外分光法による水溶液中の酢酸およびグリシン CO 二重結合の振動ダイナミクスとその pH 依存性

(神戸大分子フォト¹・神戸大院自然²・CREST/JST³)

○伴野 元洋¹ 太田 薫² 富永 圭介^{1,2,3}

【序】溶液中の化学反応では、溶質分子と溶媒分子との間の相互作用が重要な役割を演じる。特に水溶液中では、溶質分子と溶媒である水分子との間には水素結合が形成され、この水素結合ダイナミクスが水溶液中の化学反応メカニズムに大きな影響を及ぼす。したがって、水溶液中での溶質溶媒間水素結合ダイナミクスに関する知見は、水溶液中での化学反応の理解において不可欠である。

カルボン酸分子のカルボニル基は大きく分極しており、水溶液中では水分子と水素結合を形成する。したがって、カルボニル CO 二重結合は、水素結合の形成・切断ダイナミクスにより絶えず変調を受けていると考えられる。本研究では、簡単なカルボン酸である酢酸と、酢酸にアミノ基を導入したグリシンのカルボニル CO 二重結合を対象とし、サブピコ秒時間分解ポンプ・プローブ分光によって重水溶液中で振動エネルギー緩和過程を観測した。同時に溶液中のプロトン濃度(pH)を変化させつつ観測を行った。単極子であるプロトンは、水分子と比べて溶質の分極と強く相互作用することが期待される。プロトン濃度変化によって生じると考えられる溶質溶媒間水素結合ダイナミクスの変化の検出を試みた。

【実験】再生増幅したTi:sapphireレーザーの出力を光パラメトリック増幅器に導入し、得られた二色の近赤外光の差周波をとることで中赤外光(パルスエネルギー:1.0 μJ @1720 cm^{-1} , バンド幅:140 cm^{-1})を発生させた。この出力を二つに分割し一方をポンプ光、他方をプローブ光とした単色ポンプ・プローブ分光(時間分解能:~200 fs)によってカルボン酸分子の振動エネルギー緩和過程を観測した。試料を透過したプローブ光は分光器に導入後MCTアレイ検出器(32チャンネル)によって検出した。

試料として無水酢酸およびグリシンの重水溶液を用いた。濃度は無水酢酸で 0.2 M、グリシンで 0.1M とした。溶液の pH は重塩酸または重水酸化ナトリウムを加えて変化させた。測定にはフッ化カルシウムを窓板とした厚さ 25 μm , 50 μm のセルを用いた。

【結果と考察】無水酢酸とグリシンの重水溶液の定常赤外吸収スペクトルを、重塩酸あるいは重水酸化ナトリウムを加えつつ測定した。結果を図1、図2にそれぞれ示す。無水酢酸では、重塩酸を加えても変化は生じなかったが、重水酸化ナトリウムを加えるにつれて 1712 cm^{-1} のバンド強度が減少し、1560 cm^{-1} のバンド強度が増大した。この結果から、1712 cm^{-1} のバンドを電離していない酢酸分子のCO二重結合の伸縮振動、1560 cm^{-1} のバンドを酢酸アニオンのOCO伸縮振動による吸収と帰属した。一方、グリシンでは、グリシンのみの重水溶液では吸収バンドが 1618 cm^{-1} に一つ観測されたのに対し、重塩酸を加えるごとに 1732 cm^{-1} 、重水酸化ナトリウムを加えるごとに 1590 cm^{-1} のバンド強度がそれぞれ増大した。水溶液中

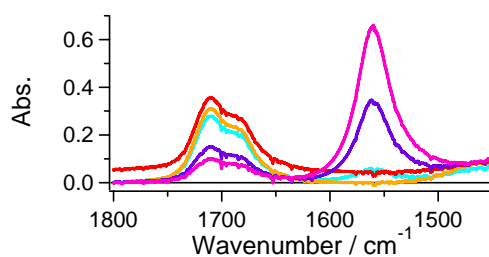


図1. 酢酸水溶液の赤外吸収スペクトル
NaOD 0.4 M, 0.2 M, 酢酸のみ, DCI 0.2 M, 0.4 M

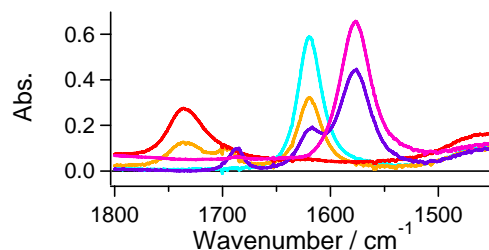
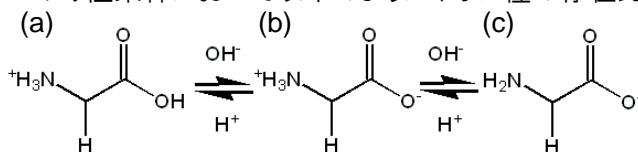


図2. グリシン水溶液の赤外吸収スペクトル
NaOD 0.4 M, 0.2 M, グリシンのみ, DCI 0.2 M, 0.4 M

においてグリシンは酸性・アルカリ性条件において以下のようにイオン種の存在比が変化する。



したがって、 1732 cm^{-1} のバンドを(a)のCO二重結合の伸縮、 1618 cm^{-1} のバンドを(b)のOCO伸縮、 1590 cm^{-1} のバンドを(c)のOCO伸縮の振動によるものとそれぞれ帰属した。

酢酸の 1712 cm^{-1} の吸収バンドおよびグリシンの 1732 cm^{-1} の吸収バンドのエネルギー緩和を時間分解赤外分光により観測した。酢酸の 1712 cm^{-1} のバンド励起後の時間分解差スペクトルを図3に示す。両試料について吸収バンドの褪色と、低波数側に $v=2 \leftarrow 1$ の遷移に対応する過渡吸収が観測された。また、酢酸およびグリシンの吸収極大波数での吸光度変化の遅延時間依存性を図4に示す。酢酸では時定数 200 fs と 1.1 ps で減衰する二つの指数関数の和で再現された。また、 200 fs の成分と 1.1 ps の成分の信号強度比は波数により異なり、低波数側で速い成分の寄与が大きかった。この結果は、溶媒との水素結合の強さの異なる複数の種類の酢酸分子が存在することを示していると考えられる。一方、グリシンでは時定数 400 fs で減衰する単一指数関数によって再現された。ただ、グリシンでは、酢酸同様に複数の過程での減衰を含んでいるが時定数の差が大きくないために単一指数関数でフィットできた可能性も考えられるため、酢酸とグリシンとの振動緩和過程メカニズムの違いについて現時点では確定的な議論はできない。また、観測された時定数は、溶液のpHを変化させても変化しなかった。これは、水のモル濃度 55.4 M に対してプロトン濃度は 0.4 M 以下と小さく、溶質溶媒間相互作用に及ぼす影響が小さいためと考えられる。

グリシンの CO 伸縮振動のエネルギー緩和は酢酸と比較し 2.7 倍速く進行した。この結果は、酢酸分子へのアミノ基の導入によって振動エネルギー緩和が加速したことを示している。この原因としてアミノ基の導入による分子内振動状態密度の増加が考えられる。また、振動励起された分子が周辺の分子と水素結合を形成していると、水素結合の強弱によって振動準位が不均一に広がり、励起された振動とのスペクトル重なりが大きくなる影響で振動エネルギー緩和は加速される。酢酸ではカルボキシル基のみが溶媒との水素結合サイトとして機能していたのに対し、グリシンではカルボキシル基と同様にアミノ基も水素結合サイトとして機能する。この違いが振動エネルギー緩和速度の違いに寄与している可能性も考えられる。発表では、イオン化したカルボキシル基の OCO 伸縮の振動ダイナミクスについても議論する。

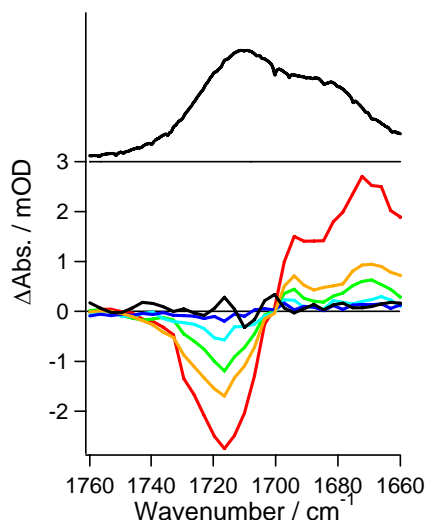


図4. 酢酸 CO 伸縮振動励起後の時間分解赤外差スペクトル -1.5 ps , 0 ps , 0.5 ps , 1 ps , 2 ps , 4 ps 。上段は定常赤外吸収。

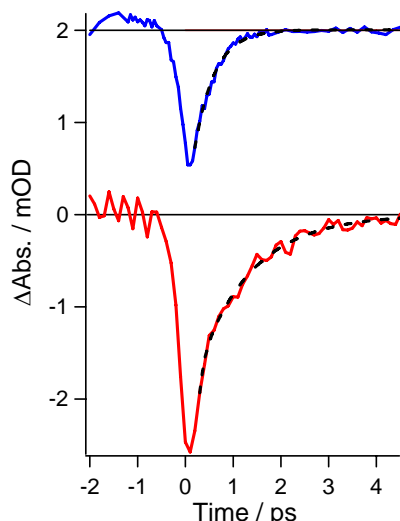


図5. CO 伸縮振動の赤外吸収バンドの褪色の時間変化。グリシンと酢酸。黒点線はフィッティング関数。