

論文の内容の要旨

論文題目 Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvent Studied by Soft X-ray Emission and Absorption Spectroscopy

(軟X線発光及び吸収分光による
有機溶媒中の水の水素結合の研究)

氏 名 新井 秀実

【序論】

水 (H_2O) は常温で無色透明の液体であり、多様な物質を溶かす事の出来る溶媒である。水は地球上で最もありふれた物質の一つであり、人間の 60~70%が水で構成されていることに象徴されるように、生物が生きるために必須な物質である。しかしながら、このありふれた物質は、特異的であるとも言われる。例えば、沸点は 16 族元素水素化物の中では異常に高いこと、多くの液体が低温になるほど密度が高くなるのに対して液体の水は 4°C よりも低い温度では密度が低下すること、氷が水に浮くことで分かるように固体が液体よりも比重が小さいなどである。このような他と異なる物性を持つ最大の理由として考えられているのが、水分子の持つ極性から起こる水素結合である。水素結合がもたらす水のネットワーク構造については、赤外線吸収分光、ラマン分光、X線や中性子回折法など実にさまざまな手法で研究されているが、近年、電子状態の観測手法である軟X線吸収分光と軟X線発光分光法の新しい測定法の適用によってモデルに関する新たな結果が報告され水の構造の議論は再燃の気配を見せている。

軟X線吸収分光は軟X線で内殻電子が非占有軌道に励起することで非占有軌道の電子状態を得る方法である。一方、軟X線発光分光は、吸収後によって生じた内殻ホールを占有軌道の電子が埋める際の発光を分光することで、占有軌道の電子状態を得る方法である。これらの手法は絶縁体に適用でき、検出深さが大きいことから液体の電子状態の観測に非常に有効な手法の一つである。近年行われた高分解能軟X線発光分光による液体の水の研究において、水の中に水素結合による配位構造が異なる 2 つの成分が存在することが示された^{1,2}。軟X線吸収・発光分光は液体の水素結合に関する情報を提供するユニークな研究手法として期待されている。また、これらの手法は内殻電子の局在性により元素選択性を有しており、溶液中の特定の分子の電子状態を選択的に観測することができるので、生化学反応を含む多様な化学反応や界面における反応を電子状態の変化として捉える手段となり得る。しかしながら、これら二つの分光手法が適用された系は、単純な溶液系についてさえ限られており、水素結合に対してどの程度感度があり、またどのよう

な情報が得られるのかについての基礎的な理解が確立されていない。

そこで、本研究では軟X線吸収・発光分光が液体の水素結合に関してどのような情報を与えるのか、水素結合の変化によって水の電子状態がどのように変化するかを明らかにすることを目的として、水/有機溶媒混合系について研究を行った。水/有機溶媒混合系は極性溶媒同士の混合で、有機溶媒は水の水素結合ネットワークに影響を与える。有機溶媒の種類による変化を観測するために、水/ピリジン、水/アセトニトリル、水/エチレンジアミンの三種の二液混合系、混合比による水素結合の変化を観測するために水/3-メチルピリジンの二液混合系について実験を行った。

【実験】

実験は放射光施設 SPring-8 の BL17SU 発光ステーションで行った。測定には溶液用の軟X線発光分光器を使用した³⁾。サンプルを送液するため、溶液セルを用いた(Fig. 1)。送液することで、X線によるサンプルの照射ダメージを防ぐことが可能である。また、窓材(Si_3N_4 窓)によって大気と真空の間に仕切りを設け、大気側では溶液セルを設置し、真空側では軟X線照射と、発光分光さらに蛍光収量による吸収測定を行った。

【結果と考察】

1. 有機溶媒依存性

まずは、重水(D_2O)と混合させる溶媒を変えたときの水の水素結合に注目した。用いた有機溶媒は、ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、アセトニトリル(CH_3CN)、エチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) を選んだ。前者二つの有機溶媒に対して水はドナーとなり、後者に対してはアクセプターとなる。これら3つの溶媒は水と完全混和する。Fig. 2に水のモル分率が小さい試料の水のO 1s吸収スペクトルを示した。有機溶媒の種類によって、吸収スペクトルの形状が大きく変化していることがわかる。ピリジンおよびエチレンジアミン中の水の吸収スペクトルは、水蒸気で観測される $2b_2$ 及び Rydberg 軌道への遷移によるピークがほぼ完全に消滅しているのに対し、アセトニトリル中の水のスペクトルでは $2b_2$ 軌道が明瞭に観測されている。この結果は、(1)ピリジンおよびエチレンジアミンと水の間には強い相互作用が働き、水の非占有分子軌道がこれらの有機溶媒との水素結合によって強い影響を受けている、(2)一方アセトニトリルと水の間相互作用は弱く、水蒸気の分子軌

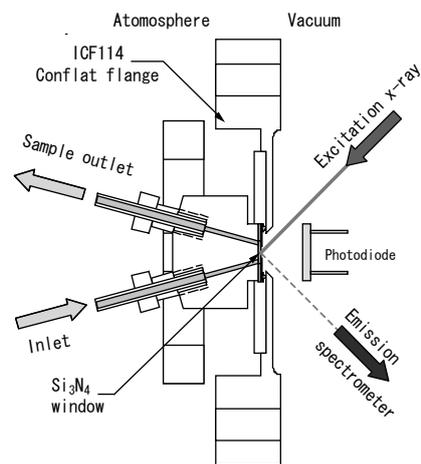


Fig. 1

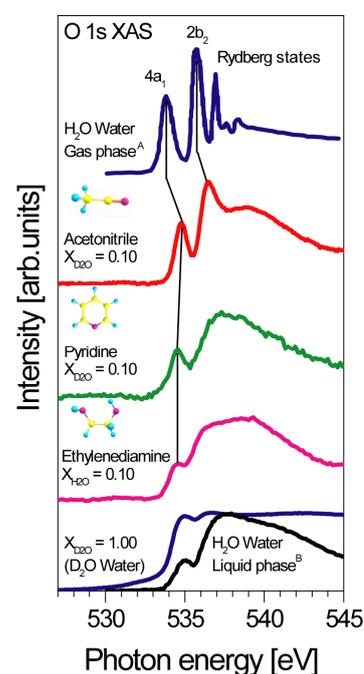


Fig. 2

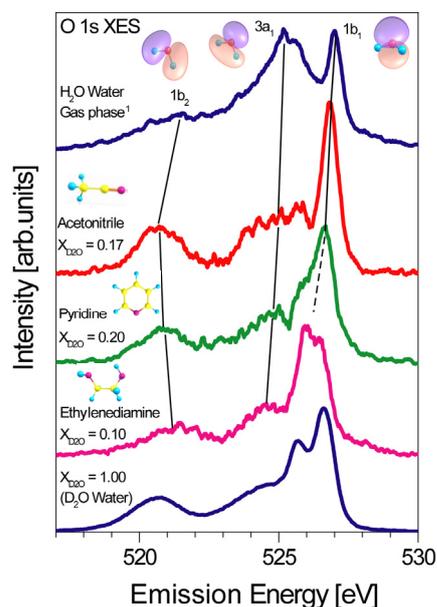


Fig. 3

道をある程度保っていることを示している。アセトニトリルに関するX線回折と赤外振動分光を組み合わせた研究結果⁴から、水の低濃度領域では水素結合に比べて弱い双極子-双極子相互作用が支配的であることが報告されており、本研究の結果と一致する。

一方、水低濃度領域における有機溶媒中の水の O 1s 発光スペクトル(Fig. 3)を比較すると、純水とは大きく異なり、いずれの発光スペクトルも水分子の 1b₂、3a₁、1b₁ の分子軌道に由来する 3本のピークから構成されることが観測された。この結果は、水が薄くなると、溶媒と水の相互作用のみが働き、水分子は有機分子によって溶媒和されていると解釈できる。水が希薄な領域では水と溶媒の組み合わせによって発光スペクトルに違いがあることが観測された。1b₁ ピークのエネルギー位置を見てみると、アセトニトリル中の水が最も水蒸気に近づいている。この結果は水とアセトニトリルとの間の相互作用が弱い、すなわち双極子相互作用が支配的であるという吸収スペクトルの結果と一致する。さらに、エチレンジアミンに溶媒和された水のスペクトルが他の 2 種類の混合系と大きく異なっていることが分かる。この系では水はアクセプターとしてのみ機能することから、アクセプターの水の電子状態だけを観測した初めての結果であり、ドナーの水とアクセプターの水の電子状態が顕著に異なることが示された。

2. 濃度依存性

次に、水(D₂O)/3-メチルピリジン混合系について、濃度依存した水素結合の変化を調べた。3-メチルピリジン(C₆H₇N)は、ピリジンと良く似た構造を持ち、ベンゼン環のメタ位置にメチル基を持つ。この系は同位体効果があることが知られていて、水(H₂O)/3-メチルピリジン混合はどの温度、比率においても完全に混和する。一方で、混合させる水を重水(D₂O)に変えたとき、室温では完全混和するが、37°C から 117°C の間で 2 相分離領域を持つ特殊な系である。⁵ また、この系ではピリジンと同様に水分子と 3-メチルピリジン分子との間では O-D...N 水素結合が形成されることが知られている。

O 1s 発光スペクトルでは、純水で見られる 1b₁ の 2 本ピークの相対強度が濃度変化に対して敏感に反応し、水の濃度が薄くなるにつれて、4 配位の水素結合に由来する氷様水成分(ピーク A)が減少し、歪んだ水素結合成分(ピーク B)が増大した(Fig. 4)。一方 O 1s 吸収スペクトルでは、535eV 付近にある pre-edge ピークエネルギー位置が、水の濃度(モル分率: X_{D2O})変化に対して敏感に反応し、濃度が薄くなるにつれて高エネルギー側にシフトした(Fig. 5)。この pre-edge ピークのエネルギー位置をフィッティングによって決定し、濃度の関数としてプロットした結果を図 6 に示す。この図から、水の高濃度領域 (X_{D2O} ≥ 0.8)、中間領域 (0.8 ≥ X_{D2O} ≥ 0.2)、低濃

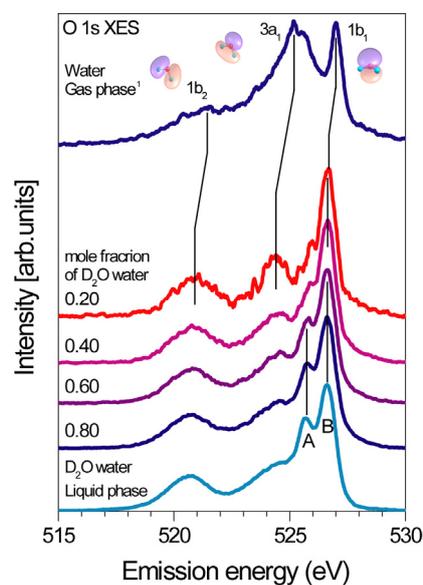


Fig. 4

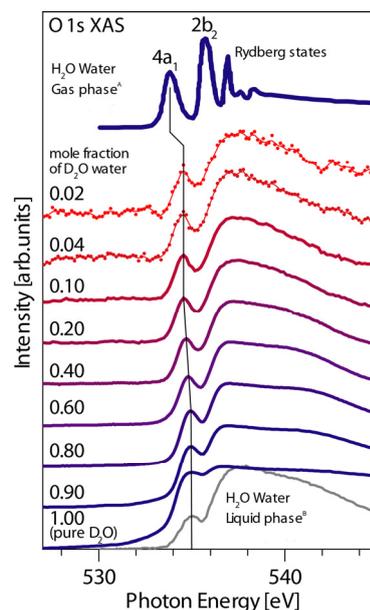


Fig. 5

度領域 ($X_{D2O} \leq 0.2$) の三つの領域で、濃度依存性が異なることを見出した。水高濃度領域では、ピークシフトが小さく吸収、発光スペクトルにおいても形状が純水と似ていることから、水の水素結合が純水とあまり変わらないことが示された。この結果は、 $D_2O/3$ -メチルピリジン混合系において、水が濃い領域と 3-メチルピリジンが濃い領域が形成されることを示しており、同じ系で密度の不均一性を示唆した中性子小角散乱の研究結果⁶と一致している。

中間領域では、水が薄くなるにつれて、pre-edge 吸収ピークの連続的なエネルギーシフトが観測され、発光スペクトルでは 1b₁ の 2 本ピークの相対強度の変化が観測された。これらの結果は、3-メチルピリジンが追加されることで水分子間の平均配位数が連続的に減少していることを示している。水の低濃度領域では、高

濃度領域と同様に吸収ピークの濃度依存性が小さくなっており、純水に比べて 0.45 eV のシフトが観測された。また発光スペクトルでは、氷様の水成分に対応するピークがほぼ消えている。これらの結果は、水分子同士の水素結合がほぼ完全に水/3-メチルピリジンの水素結合に置き換わり、溶媒和されていることを示しており、熱測定の結果⁷と一致している。

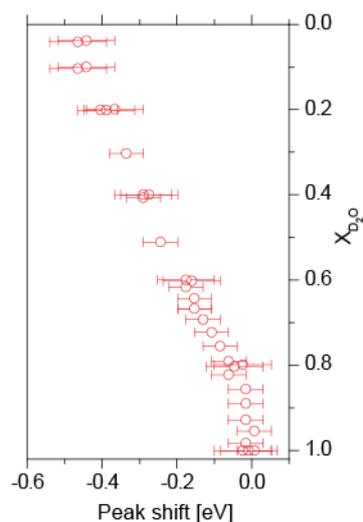


Fig. 6

【まとめ】

軟X線吸収・発光分光による水の水素結合の溶媒依存性から、有機溶媒中の水分子を溶媒和する有機分子の形状や構造に依存した相互作用の違いに関する情報を見出した。軟X線吸収・発光分光を用いた 3-メチルピリジン中の水の電子状態観測から、濃度変化に伴った水の水素結合変化を捉えた。これらの結果は、二つの手法が電子状態を介して分子間の相互作用、水素結合に関する情報を与えることを明確に示すものである。本研究で行った軟X線吸収・発光分光法を用いた有機溶媒中の水の電子状態及び、水素結合の解明は、今後多くの生体分子の電子状態、ならびに電子状態の変化と深く結びついた化学反応に関する研究を進めるにあたっての大きな基礎を築いた。

【参考文献】

- [1] T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008). [2] C. Huang *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. (U. S. A) **106**, 15214 (2009). [3] T. Tokushima *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006). [4] T. Takamuku *et al.*, J. Phys. Chem. B **102**, 8880 (1998) [5] K. Sadakane *et al.*, Soft Matter **7**, 1334 (2011). [6] L. Almasy *et al.*, J. Mol. Liq. **101**, 89 (2002). [7] W. Marczak *et al.*, J. Chem. Therm. **36**, 575 (2004). [A] S. Myneni *et al.*, J. Phys. B **14**, L213 (2002) [B] P. Wernet *et al.*, Science **304**, 995 (2004).