

赤外ポンプ-プローブ分光法によるアルコール中の 9-フルオレノンのCO伸縮振動ダイナミクス

(神戸大院理¹, 分子フォト², 自然科学先端融合研究環³, CREST/JST⁴)

平井 聡里¹, 伴野 元洋², 太田 薫³, 富永 圭介^{1, 2, 3, 4}

【序論】水素結合はタンパク質やDNAなどの構造や反応性を決定する基本的な要素である。水素結合はネットワーク構造を形成し、たえず複雑に揺らいでおりこの揺らぎが化学反応や緩和のメカニズムに大きな影響を及ぼす。水素結合の性質を理解する上で、水素結合性錯体の構造や動的挙動がその反応や緩和のダイナミクスに与える影響を明らかにすることは重要である。特に近年、振動エネルギー緩和に及ぼす水素結合の効果を、時間分解赤外分光法により調べた研究が多く報告されている。例えば、アルコールや水中のOH伸縮振動の振動数やスペクトル強度は、水素結合の環境に強く影響をうけ、水素結合形成によってその赤外吸収バンドは約300 cm^{-1} ほど低波数側にシフトする。さらに時間分解振動分光の実験からOH伸縮振動の振動緩和は水素結合の強さの影響を受けることがわかっている。本研究では水素結合する官能基としてCO基に注目し、振動緩和に及ぼす水素結合の効果を調べた。

CO基を持つ分子として、平面分子である9-フルオレノン(図1、FL)を選んだ。FLの電子励起状態におけるダイナミクスはよく研究されており、アルコール溶媒中で励起状態のダイナミクスは水素結合の相互作用の影響を強く受ける。本研究では、赤外領域のポンプ-プローブ分光測定を用いて、非水素結合性溶媒、及び水素結合性溶媒中のFLのCO伸縮振動の振動エネルギー緩和を観測し、水素結合による振動ダイナミクスの違いを調べた。

【実験】溶媒として3種類の非水素結合性溶媒(シクロヘキサン、ベンゼン、1,4-ジオキサン)と4種類のアルコール(1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-オクタノール)を選び、精製せずにそのまま用いた。FL(Sigma-Aldrich)は測定前にエタノールから再結晶したものをを用いた。FLとメタノール(MeOH)錯体の構造や振動数を、密度汎関数法(DFT)(B3LYP/6-31++G(d)レベル)による量子化学計算により求め、実験結果と比較した。赤外ポンプ-プローブ分光法の実験装置では、自作の光パラメトリック増幅器により発生させた二色の近赤外光の差周波をとることにより赤外パルス光を得た。このパルス光を二つに分け、ポンプ光とプローブ光とし、試料を透過したプローブ光はMCTアレイ検出器(32チャンネル)によって検出した。用いたパルス光のパルス幅は約150 fs、中心波数はCO伸縮振動のピーク波数付近とした。

【結果と考察】非水素結合性溶媒中におけるFLのCO伸縮振動領域の吸収スペクトルは、1つのシャープなバンドを示した。例えば、シクロヘキサン中でのスペクトルのピークは1725 cm^{-1} 、FWHMは4.5 cm^{-1} であった。一方、図1に水素結合性溶媒中の吸収スペクトルを示すが、1722 cm^{-1} 付近(図中矢印(a))と1712 cm^{-1} 付近(矢印(b))にピーク、また

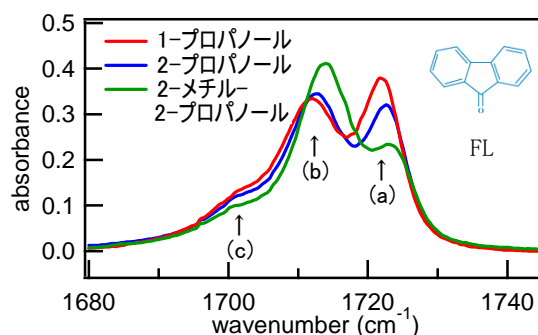


図1. 25mM FL/アルコールの赤外吸収スペクトル

1701 cm^{-1} 付近(矢印(c))に肩をもつバンドが観測された。これらのバンドの強度比はアルコールの種類と温度に依存した。

FLの酸素原子は2組の非共有電子対を持っているため、FLとアルコール(ROH)の水素結合性錯体の構造は、水素結合をしていないFL、FLと溶媒の1:1錯体(FL:ROH)、および1:2錯体(FL:(ROH)₂)の3種類が考えられる。溶媒にメタノールを選び、それぞれの錯体の構造と振動数を量子化学計算から得た。FLのC-O伸縮振動の振動数は1784 cm^{-1} 、(FL:ROH)では1761 cm^{-1} 、(FL:(ROH)₂)では1736 cm^{-1} となり、結合するメタノールの数が増加すると、C-O伸縮振動の振動数は低波数側にシフトすることがわかった。このことから、(a)、(b)、および(c)の各バンドはそれぞれ、FL、(FL:ROH)、および(FL:(ROH)₂)によるものと同定した。

図2は1-オクタノール中のFLの温度変化スペクトルである。1713 cm^{-1} 、1721 cm^{-1} 、1700 cm^{-1} の3つのバンドの相対強度は温度に依存した。温度をあげると、1713 cm^{-1} と1700 cm^{-1} のバンド強度は減少し、1721 cm^{-1} のバンド強度は増加した。このことからバンドの構造がフェルミ共鳴などの分子内の効果ではなく、熱平衡状態にある3種類の分子種によるものであることを示し、量子化学計算による同定と一致する。

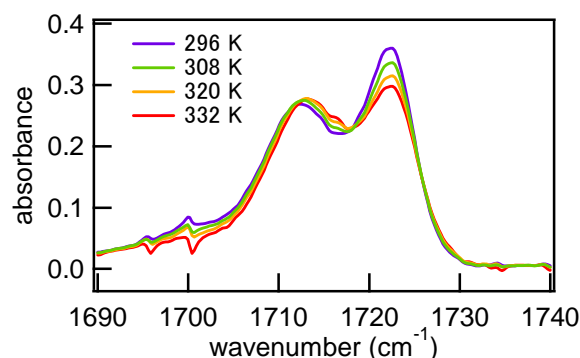


図2. 25mM FL/1-オクタノールの温度変化スペクトル

1727 cm^{-1} におけるシクロヘキサン中のFLのポンプ -

プローブ(pp)信号は 4.07 ± 0.07 psで減衰する単一指数関数で再現することができた。図3(a)は1-オクタノール中の1723 cm^{-1} (フリーのFLに対応)のpp信号である。信号は単一指数関数で再現することができ、時定数 4.30 ± 0.05 psを得た。一方、1713 cm^{-1} (FL:ROH錯体に対応)での回復はこれよりも速く、時定数 1.60 ± 0.03 psを得た。1723 cm^{-1} と1713 cm^{-1} での信号がどちらも単一指数関数で再現できたことは、これらの波数で単一の分子種が励起されていることを示唆する。またシクロヘキサン中のpp信号と1-オクタノール中の1723 cm^{-1} での信号の時定数が近いことは、この信号が水素結合をしていないFLのものであることを裏付けている。

水素結合の形成によって振動緩和速度が増加する機構は、フェルミの黄金則で説明される。遷移速度は振動状態密度、始状態と終状態のカップリングの強さ、エネルギーギャップの大きさに関する。FLの場合、水素結合形成によるエネルギーシフトは10 cm^{-1} 程度なので、緩和速度の変化がエネルギーギャップの変化によるものとは考えにくい。DFT量子化学計算によると、(FL:MeOH)錯体は15 cm^{-1} 、37 cm^{-1} 、49 cm^{-1} の分子間振動の振動数を持っている。これらの低振動モードにより、振動状態密度が大きくなったため緩和過程が速くなったと考えられる。

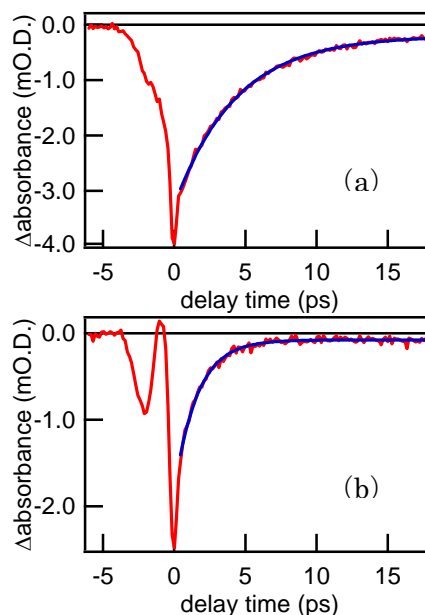


図3 FL/1-オクタノールの pp 信号 (a) 1723 cm^{-1} (b) 1713 cm^{-1} 青線はフィッティング関数