

## 超高速赤外分光による

## アセチルアセトン互変異性体の振動ダイナミクス

(神戸大・分子フォト<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) ○伴野 元洋<sup>1</sup> 太田 薫<sup>1,2</sup> 富永 圭介<sup>1</sup>

【序】カルボニル基の炭素原子と酸素原子上には、それぞれ正と負の部分電荷が局在しており、それらの部分電荷はカルボニル化合物の化学反応に多大な影響を及ぼす。カルボニル化合物は、部分電荷と酸素原子上の非共有電子対の影響により溶液中でケト・エノール互変異性体(図1)が平衡状態にあり、溶媒の誘電率に応じて存在比が変化する。また、このカルボニル基の性質を利用するアルドール縮合反応は、炭素-炭素間結合を新たに形成する反応であり、特に有機合成化学の分野で非常に重要な役割を果たしている。

本研究ではアセチルアセトンを対象とし、溶媒に重水・メタノール・シクロヘキサンを用いたときのカルボニル CO 伸縮振動ダイナミクスを、超高速赤外ポンプ・プローブ分光法によって観測した。本手法によって得られる振動ダイナミクスに関する知見を用い、溶液中のカルボニル化合物・溶媒間相互作用に関する議論を行うことを目的とした。

【実験】チタンサファイア再生増幅器の出力(800 nm, 350 mW, 1 kHz)を光パラメトリック増幅器に導入し、得られた近赤外領域のシグナル光・アイドラー光の差周波(6  $\mu\text{m}$ , 1.2 mW)をポンプ光・プローブ光として時間分解分光を行った。アセチルアセトンは重水・メタノール・シクロヘキサンに溶解させ、濃度は 0.3 M に調整した。測定には、フッ化カルシウム窓板を用いたセル(光路長 50  $\mu\text{m}$ )を用いた。

【結果】3種の溶液中のアセチルアセトンの定常赤外吸収スペクトルを図2に示す。アセチルアセトンは誘電率の大きい重水中ではケト体、小さいシクロヘキサン中ではエノール体として主に存在しており、メタノール中では二種類が共存する。したがって、図2から、ケト体の CO 伸縮振動は 1670-1740  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域に、二つに分裂した吸収バンドを、エノール体の CO 伸縮振動は 1570-1650  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域に、顕著な構造を持たない半値全幅 50  $\text{cm}^{-1}$  に及ぶブロードな吸収バンドを示すことがわかる。ケト体由来の吸収バンドが分裂している要因として、同一分子内の二つの CO 二重結合の対称・非対称伸縮振動、CO 伸縮振動と他の振動モードのフェルミ共鳴、異なる複数の溶媒和構造の存在などが考えられる。エノール体では、カルボニル基と同一分子内のヒドロキシル基が強い分子内水素結合を形成しており(図1)、それによって CO 伸縮振動の振動数が減少し、また、水素結合強度の不均一性によって幅広い吸収バンドを呈したと解釈できる。

重水中のアセチルアセトン・ケト体の CO 伸縮振動励起後のポンプ・プローブ信号では、定常吸収ス

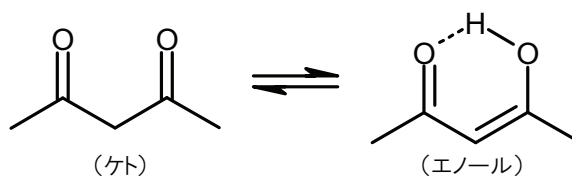


図1. アセチルアセトンの互変異性平衡

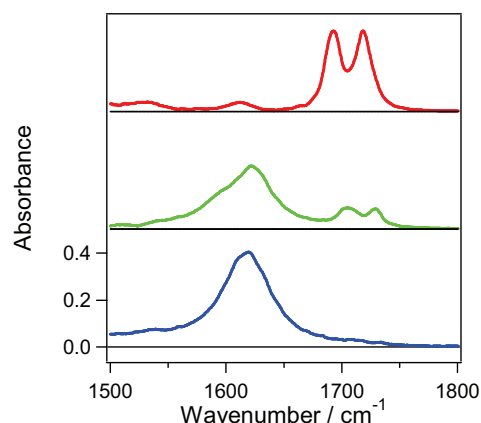


図2. アセチルアセトンの定常赤外吸収スペクトル。溶媒は、赤:重水、緑:メタノール、青:シクロヘキサン

ペクトルで観測された二つの成分の褪色と、過渡吸収が観測された。1692, 1720  $\text{cm}^{-1}$  に観測された褪色信号の遅延時間依存性を図3に示す。これらの吸光度変化の遅延時間依存性は、それぞれ時定数 1.4, 2.1 ps の単一指数関数で再現できた。二つの吸収成分が同一分子の二つの CO 基の伸縮振動に由来していると仮定すると、本実験条件のようにブロードなポンプ光(スペクトル幅 $>100 \text{ cm}^{-1}$ )で振動励起した場合、二つの成分の波数差に対応する 30  $\text{cm}^{-1}$  のビートが観測されると考えられるが、図3に示したようにそのような振動成分は観測されなかった。また、二つの成分が他の振動モードとのフェルミ共鳴による分裂によると仮定すると、二つの成分の褪色信号は同じ時定数で減衰することが予想されるが、実験結果はこの予測と異なった。したがって、分裂した定常吸収バンドは、アセチルアセトンと重水との異なる溶媒和構造が存在することを示していると考えられる。カルボニル基中の酸素原子は二つの非共有電子対を有しており、溶媒の重水との間に分子間水素結合を形成することができるため、この二つの溶媒和構造は、異なるアセチルアセトン-重水水素結合錯体に由来すると考えられる。

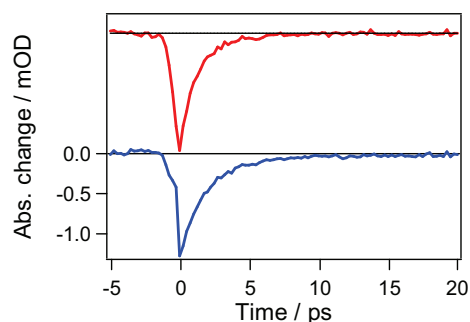


図3. 重水中ケト体の CO 伸縮振動励起後のポンプ・プローブ信号。観測波数は赤: 1692, 青: 1720  $\text{cm}^{-1}$

シクロヘキサン中のアセチルアセトン・エノール体の CO 伸縮振動励起後のポンプ・プローブ信号では、1627  $\text{cm}^{-1}$  をピークとする定常吸収バンドの褪色と、低波数側の過渡吸収が観測された。観測した各波数において吸光度変化の遅延時間依存性は単一指数関数で再現することができた。求めた速度定数を、観測波数に対してプロットしたものを図4に示す。褪色信号の減衰の速度定数は、観測波数が小さくなるほど増加した。類似した速度定数と観測波数との関係は、過去にフェノールオリゴマーの OH 伸縮振動励起後の赤外ポンプ・プローブ信号でも観測されている[1]。その結果から類推すると、この速度定数の観測波数依存性は、分子内水素結合強度の異なるエノール体の CO 伸縮振動の緩和時間が異なることを示している解釈することができる。

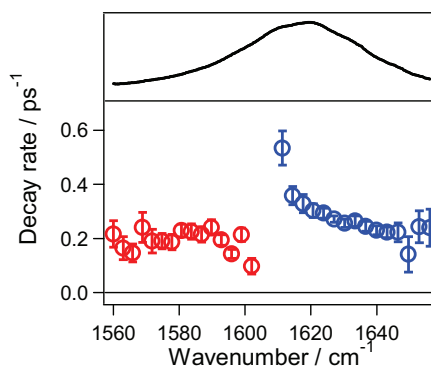


図4. エノール体 CO 伸縮振動励起後のポンプ・プローブ信号減衰速度の観測波数依存性。青: 定常吸収バンド(黒線)の褪色信号, 赤: 振動励起状態の過渡吸収信号

CO 伸縮振動数は分子内水素結合が強いものほど低波数側にシフトしていると考えられるため、この結果は、水素結合強度の大きいエノール体分子ほど CO 伸縮振動のエネルギー緩和が速く進行することを示しているといえる。過渡吸収信号の減衰時間には、褪色信号の減衰のような顕著な波数依存性は観測されなかった。過渡吸収信号の波数領域には定常吸収バンドも観測されているため(図5)、低波数側の成分の褪色と高波数側の成分の過渡吸収が重なり合っているために、褪色信号のような波数依存性が観測されなかったと考えられる。

## References

[1] K. Ohta, K. Tominaga, *Chem. Phys.*, **341**, 310 (2007).