

溶液中におけるピロール NH 伸縮振動の 振動エネルギー緩和の波数依存性とスペクトル拡散

(神戸大院理¹、神戸大分子フォト²)

○山口小百合¹、伴野元洋²、太田薫²、富永圭介^{1,2}

【序】 溶液中における水素結合性錯体の吸収スペクトルバンドは、水素結合を形成していない孤立分子のものに比べて低波数側へシフトし、さらにバンド幅が広がる。吸収スペクトルのバンド内には分子や周囲の溶媒環境に関する様々な情報が含まれるが、水素結合性錯体の場合、特に水素結合の強度が波数に反映される。そのため、水素結合性錯体の振動エネルギー緩和時間(T_1)の波数依存性を調べることは非常に興味深いことである。 T_1 と水素結合強度の関係は、過去にGrubbsらが四塩化炭素中におけるピロール-塩基錯体のNH伸縮振動について調べている。¹彼らは各々の錯体のスペクトルの中心波数における T_1 を観測しており、水素結合が強い錯体ほど T_1 が速くなることを報告している。また、太田らは四塩化炭素中のフェノール錯体のOH伸縮振動について、同一バンド内で観測波数を変化させた場合、水素結合の相互交換が T_1 よりも遅ければ T_1 に波数依存性が観測されると考察している。²本研究ではサンプルとして四塩化炭素中のピロール-塩基錯体を用い、時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法によりNH伸縮振動の T_1 の波数依存性を同一バンド内及び異なる錯体間で観測することで、Grubbsらの結果を拡張しスペクトル拡散を含めた議論を行う。

【実験】 塩基として、ジエチルエーテル (DEE)、ジイソプロピルエーテル (DPE)、ジブチルエーテル (DBE)、ジヘキシルエーテル (DHE) の4種のエーテル及び、ピリジン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル、エチルアセテート (EA) を用いた。ピロール 50 mM に対して塩基 2.0 M を四塩化炭素中に溶かしサンプルを調整した。FT-IR 分光光度計により測定した全溶液の定常赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。時間分解赤外ポンプ-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。このパルス光をポンプ光、プローブ光、参照光とし、パルス光の中心波数は赤外吸収スペクトルから得た各々の溶液中におけるNH伸縮振動の波数領域に合わせた。プローブ光をマルチチャンネル検出器で観測することで、パルスのスペクトル幅 (fwhm=約 200 cm^{-1}) の波数領域におけるポンプ-プローブ信号が得られる。

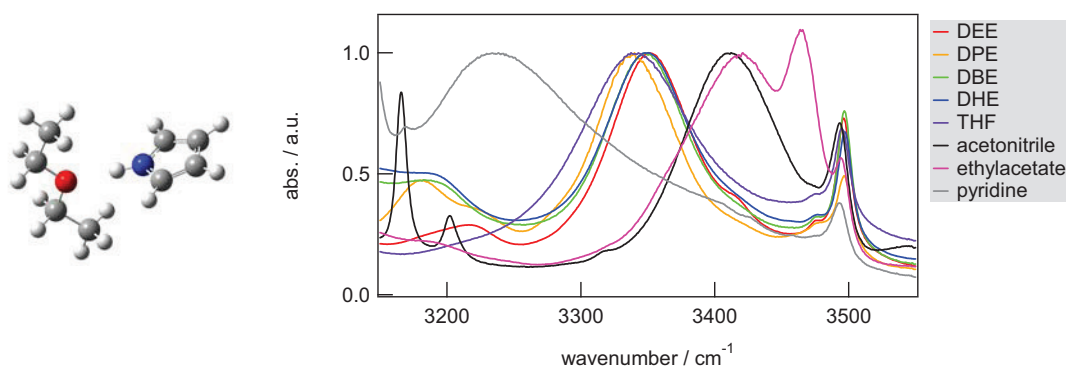


図 1. 左:ピロール-DEE 錯体、右:四塩化炭素中におけるピロール-塩基錯体の NH 伸縮振動領域における吸収スペクトル

【結果と考察】 定常赤外吸収スペクトル(図 1 右)で観測された 3490 cm^{-1} 付近のシャープなバンドはピロール単量体のNH伸縮振動バンドである。単量体バンドに比べて低波数側の領域に存在するブロードなバンドはピロール-塩基錯体によるものである。錯体バンドの中心波数は塩基により異なる。中心波数が低波数側の錯体ほど分子間水素結合が強く、またさらに同一バンド内でも同様の傾向があると考えられる。

図 2 上は四塩化炭素中におけるピロール-DEE錯体について、NH伸縮振動を励起した際の波数分解ポンプ-プローブ信号である。励起中心波数は 3330 cm^{-1} である。赤が過渡吸収成分、青が基底状態の退色及び励起状態からの誘導放出成分に対応する。 3350 cm^{-1}

付近に退色、 3200 cm^{-1} 付近に過渡吸収が観測された。 3351 cm^{-1} におけるポンプ-プローブ信号が図 2 下である。ポンプ-プローブ信号は全て単一指数関数でフィットすることができ、そこから T_1 を得た。他のピロール-塩基錯体についても同様の実験及び解析から T_1 を得た。全ピロール-塩基錯体の退色成分の T_1 を波数に対してプロットし、それぞれのサンプルのスペクトルを加えたものが図 3 である。 T_1 には明らかに波数依存性があり、水素結合強度が強い低波数側ほど速い。 T_1 の値は吸収スペクトルバンドの中心波数の近いエーテル系で同程度、アセトニトリルとEAで同程度である。つまり各々の錯体の最安定構造における水素結合強度に依存する。ピリジンでは、バンドがよりブロードなために低波数側で過渡吸収成分が重なり、顕著な波数依存性が観測できなかったと考えられる。

Grubbs らはバンドの中心波数のみで観測しているが、本研究ではバンド内で観測波数を多数とっている。そのため、ポテンシャル面上における分布のスペクトル拡散の寄与を含めた詳細な解析をすることが可能である。発表ではこれらについて詳細に議論する。

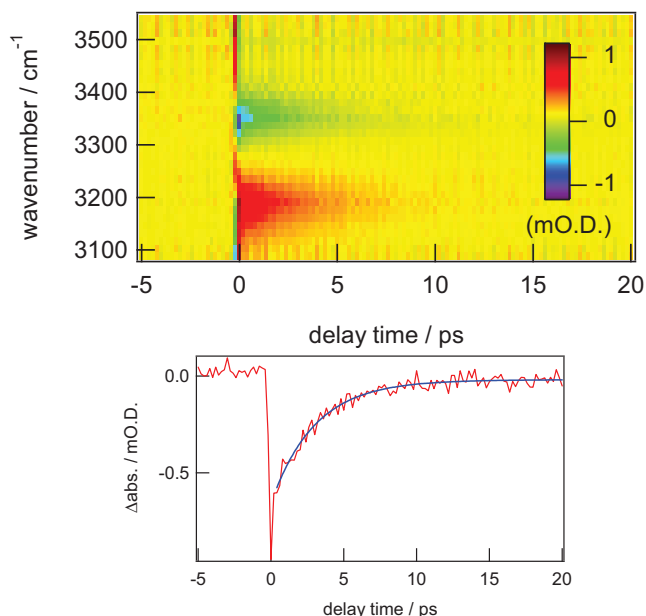


図 2. 上: 四塩化炭素中におけるピロール-DEE錯体の波数分解ポンプ-プローブ信号、下: 上図の 3351 cm^{-1} におけるポンプ-プローブ信号

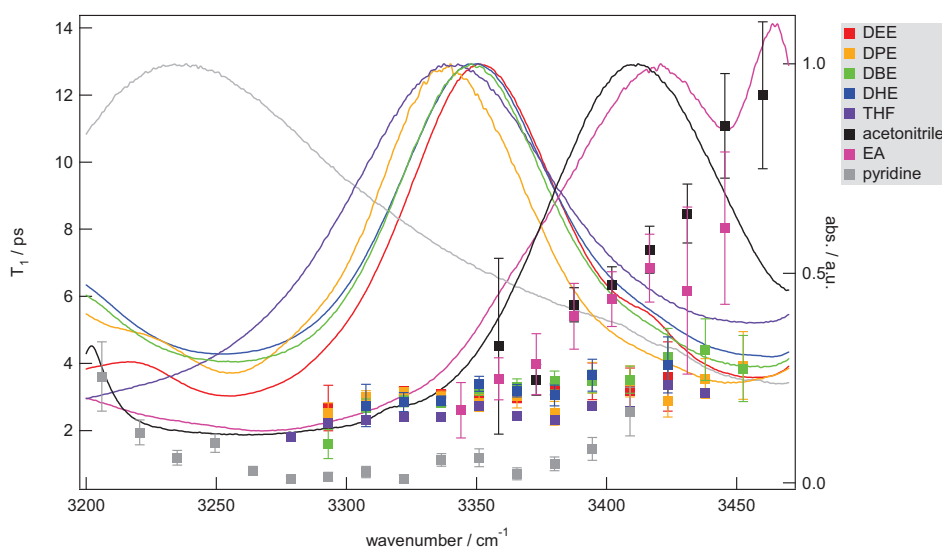


図 3. 全ピロール-塩基錯体のNH伸縮振動の T_1 の波数に対するプロットと吸収スペクトル