

## 溶液中におけるベンゾニトリルの相互作用と 動的挙動に関する分光学的研究

(<sup>1</sup>神戸大院理・<sup>2</sup>神戸大分子フォト・<sup>3</sup>JSTさきがけ)

○小谷歩美<sup>1</sup>・山口小百合<sup>1</sup>・伴野元洋<sup>2</sup>・太田薫<sup>2,3</sup>・富永圭介<sup>1,2</sup>

【序】溶液中に存在する分子は、周囲に多数の分子が存在しているため絶えずそれらの分子と相互作用している。分子間相互作用は、電子状態、分子構造、また種々の緩和過程に影響を与えるため、分子の性質や挙動の理解において分子間相互作用を詳細に研究することは非常に重要であると考えられる。本研究では、シアノ基をもつ分子の分子間相互作用とそれがCN伸縮振動に与える影響を調べることを目的とし、赤外ポンプ - プローブ分光法を用いて溶液中のベンゾニトリル (BN) の振動エネルギー緩和を観測した。さらに、CN伸縮振動の解析からBNの会合体形成が示唆される結果が得られたので、テラヘルツ (THz) 時間領域分光による観測を行った。THz領域 (1THz~33 cm<sup>-1</sup>) では分子の回転緩和や分子間振動が特徴的な成分を持つため、BNの会合体形成に関してより詳細な議論ができると考えた。

BNは単純な構造の分子であるが、水素結合の受容サイトとしてCN三重結合の $\pi$ 電子、CN基のN原子の非共有電子対、芳香環の $\pi$ 電子の3箇所が考えられ、会合体形成に関して複雑性を持つことが予想される。また、気相クラスターにおける分光研究が多くされており、溶液中におけるBNの挙動と比較することは非常に興味深い。

【実験】溶液中におけるBNの分子間相互作用について検討するため、CN伸縮振動の吸収スペクトルの溶媒依存性および、4種類の溶媒 (ヘキサン、四塩化炭素、エタノールおよびジメチルスルホキシド (DMSO)) 中における濃度変化を観測した。溶媒変化は14種類の溶媒を用い、濃度変化は0.013 M~1.0 Mの濃度範囲で行った。赤外ポンプ - プローブ分光法では、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得られた赤外パルス光を二つに分け、ポンプ光とプローブ光として用いた。振動エネルギー緩和の観測はヘキサン、四塩化炭素、エタノール、DMSO中で行った。THz時間領域分光法では、ヘキサン中において0.1 M~0.5 Mの濃度範囲で吸収スペクトルの濃度依存性を観測した。波数領域0~30 cm<sup>-1</sup>スペクトルは、光伝導アンテナを用いたテラヘルツ電磁波パルスの発生と検出により測定し、波数領域30~85 cm<sup>-1</sup>における測定では半導体結晶表面からのテラヘルツ電磁波の発生と電気光学効果を用いた検出により測定し、より広い波数領域でスペクトルを得た。

【結果と考察】図1にヘキサン中におけるCN伸縮振動の赤外吸収スペクトルの濃度変化を示す。0.013 M以下の濃度ではスペクトルに顕著な変化が観測されず、濃度増加に伴いバンドが低波数シフトしてモル吸光係数が増加した。このことから、

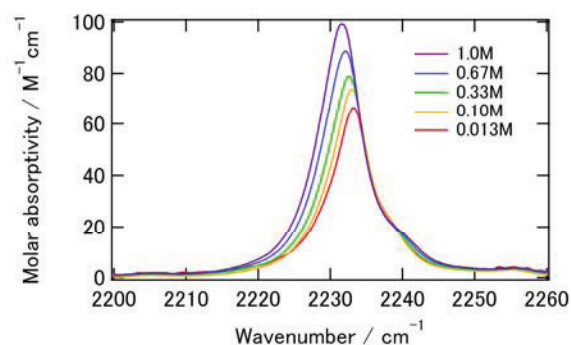


図1 ヘキサン中におけるCN伸縮振動のモル吸光係数の濃度変化

ヘキサン中においてBNは 0.013 M以下ではモノマーで存在し、濃度の増加とともにオリゴマーを形成していることが示唆された。四塩化炭素中でも同様の濃度変化が観測されたため、オリゴマー形成が起こっていると考えられる。エタノール中では、モル吸光係数は濃度に依存しておらず、バンドの高波数側に肩が観測された。メタノール中のアセトニトリルのスペクトルではCN伸縮振動の領域に2つのバンドが観測され、低波数側のバンドがアセトニトリルのモノマー、高波数側のバンドがアセトニトリルとメタノールとの会合体のバンドであると解釈されている<sup>1)</sup>。これより、エタノール中のBNのバンドで観測された肩はエタノール分子との会合体によるものであると解釈した。DMSO中では、濃度の増加に伴いモル吸光係数が減少した(図2)。これはBNがDMSOと会合体を形成しており、そのモル吸光係数がオリゴマーのモル吸光係数よりも大きいと仮定すると説明できる。低濃度ではDMSOと会合体を形成しているBNが、濃度の増加によってモル吸光係数が小さなオリゴマーを形成するためにスペクトルの強度が減少したと考えた。

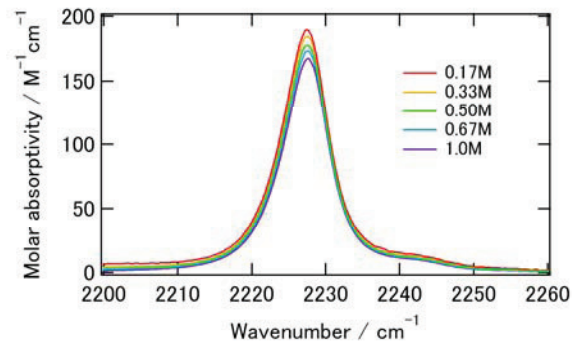


図2 DMSO 中における CN 伸縮振動のモル吸光係数の濃度変化

次に、赤外ポンプ - プローブ分光により観測した、ヘキサン中における CN 伸縮振動の振動エネルギー緩和時間のプローブ波数依存性を図3に示す。緩和時間は観測したポンプ - プローブ信号を単一指数関数で再現することにより得た。図からわかるように、緩和時間は低波数側ほど短い傾向を示した。モル吸光係数の濃度変化の結果から、スペクトルの低波数側ほどBNのオリゴマーの寄与が大きいと考えられるので、オリゴマーを形成すると振動エネルギー緩和が速くなることが示唆される。四塩化炭素中でも同様の結果が得られた。エタノール中、DMSO 中の結果については、発表で議論する。

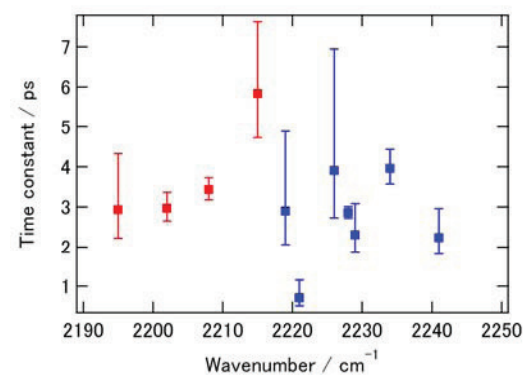


図3 ヘキサン中の振動エネルギー緩和時間のプローブ波数依存性。(赤)過渡吸収、(青)退色と誘導放出

図4はテラヘルツ時間領域分光で観測したヘキサン中のモル吸光係数の濃度変化である。30 cm<sup>-1</sup>以下で、濃度増加に伴うモル吸光係数の減少が観測された。CN伸縮振動バンドの濃度変化の結果から、この濃度領域ではオリゴマー形成によるスペクトルの濃度変化が観測されることが予想される。それゆえ、30 cm<sup>-1</sup>以下の吸収スペクトルは、主にモノマーに特徴的な成分であり、濃度増加に伴いオリゴマーが増加することによって、30 cm<sup>-1</sup>以下のスペクトルの強度が減少すると考えられる。

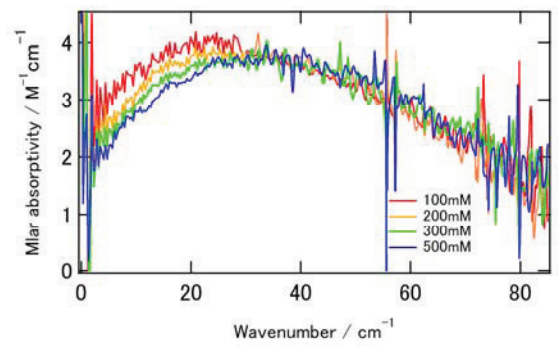


図4 テラヘルツ領域におけるヘキサン中のモル吸光係数の濃度変化

<sup>1)</sup> Y. S. Kim *et al.*, PNAS 2005; 102: 11185.