

3B04

光カー効果分光法による溶液中における 安息香酸二量体の低振動モードの観測

(神戸大院理¹, イーストアングリア大², 千葉大院融合³, 神戸大分子フォト⁴)

○山口小百合¹, Kamila Mazur², Ismael A. Heisler², 城田秀明³, 富永圭介^{1,4}, Stephen R. Meech²

【序】 水素結合の結合エネルギーは1 kcal/molから40 kcal/mol程度であり、共有結合よりは小さく、ファン・デル・ワールス力よりは大きい。このように中間的な結合力を持つため、水素結合は生体高分子である核酸やタンパク質の構造維持や機能発現、また様々な化学反応において非常に重要な役割を果たしている。水素結合の振動モードは200 cm⁻¹以下の低振動数領域に存在する。そのため、水素結合の性質をより明確に理解するためには、振動分光法による低振動モードの直接観測が不可欠である。その手法として、主に光カー効果(optical Kerr effect: OKE)分光法やテラヘルツ時間領域分光法(terahertz-time domain spectroscopy: THz-TDS)があげられる。OKE分光法では分子の分極率変化を観測するためラマン活性、THz-TDSでは双極子遷移を観測するため赤外活性の低振動モードの直接観測が可能である。

溶液中における水素結合性錯体は水素結合系の簡単なモデル系として扱われているが、その低振動モードの直接観測例は非常に少ない。THz-TDSではFedorらが無極性溶媒中における7-アザインドール錯体などの水素結合モードの観測を報告しているが、OKE分光法では水溶液中

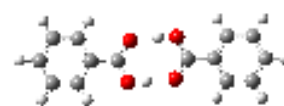


図1. BA 二量体

における溶質-溶媒間の水素結合モードの観測のみである。¹⁻³ そこで本研究では、無極性溶媒中で2本の水素結合を持つ環状二量体を形成する安息香酸(図1)を対象として、光ヘテロダイン検出光カー効果(optically heterodyne-detected optical Kerr effect: OHD-OKE)分光法によりラマン活性低振動モードの直接観測を行った。観測された低振動モードの同定に加え、これまでに同系を用いてTHz-TDSにより低振動モードを直接観測した結果や、中赤外ポンプ-プローブ分光法により間接的に低振動モードを観測した結果との比較について議論する。中赤外ポンプ-プローブ分光法は、高振動モードと非調和結合している低振動モードを間接的に観測することができ、上にあげた2つの分光法とは異なる低振動モードの観測が可能な新たな手法と言える。この詳細については第2回分子科学討論会で発表した。⁴

【実験】 溶質として安息香酸(BA)及びその重水素体(BA-d_{OH}, BA-d₅)、メチルベンゾエート(MB)、溶媒としてクロロホルムを用いた。濃度は、溶質からの信号を最大限に得るためにクロロホルム中におけるBAの溶解度を考慮して1 Mとした。この濃度ではBAは主に環状二量体、MBは単量体として存在している。試料は石英セルに注入する際、0.22 μmのフィルターを通すことで散乱の原因となる微粒子を除去した。OHD-OKEの装置では、自作のチタンサファイアレーザーにより発生させた時間幅約40 fsの800 nmの光を用いて、ポンプ光により試料内に誘起された分極率変化をヘテロダイン検出することで時間領域の信号を得た。測定実験は291 ± 1 Kで行った。

【結果と考察】 図2aとbはそれぞれ異なる時間領域におけるOHD-OKE信号であり、赤が溶媒であるクロロホルム、青がBAのクロロホルム溶液の信号である。溶媒、溶液ともにT=0付近における電子応答によるライズの後に、分子内振動に起因する数ピコ秒の振動減衰成分、回転緩和に起因する

寿命の長い成分が観測された。溶媒と溶液の信号では明らかに差があり、溶質である BA からの寄与が信号に現れていることが分かる。これらの時間領域の信号は、指数関数を含む関数によるフィットを行うことで緩和時間を得ることができるが、溶媒の回転緩和成分を無視できないため詳細な議論は行わない。

時間領域の OHD-OKE 信号をフーリエ変換することで、図 2c のラマンスペクトルが得られた。橙色のスペクトルは、溶媒のスペクトルの S/N 比を向上させるために、時間領域の信号にガウス関数を窓関数として掛け合わせた後にフーリエ変換したものである。260 cm^{-1} 、370 cm^{-1} のバンドは溶媒の分子内振動モードであり、全スペクトルは 260 cm^{-1} のバンドで規格化した。規格化した溶液のスペクトルから溶媒のスペクトルを差し引いた差スペクトルが図 2d である。0 cm^{-1} 付近の立ち上がりは回転緩和成分によるものである。100 cm^{-1} 以下のブロードなバンドは、芳香環を持つ分子で常に観測されるバンドであり、芳香環のライブレーションに帰属されている。⁵ しかし、BA のように水素結合を持つ分子では、同じ領域に水素結合モードが観測されると考えられる。密度汎関数法による量子化学計算結果から、62.9 cm^{-1} と 71.5 cm^{-1} に水素結合モードである $\tau(\text{Ph-COOH})$ モード、187.2 cm^{-1} に分子内振動モードである $\delta(\text{Ph-COOH})$ モードが存在することが分かった。差スペクトルに明らかに $\delta(\text{Ph-COOH})$ モードが観測されていることから、 $\tau(\text{Ph-COOH})$ モードも 100 cm^{-1} 以下のブロードなバンド内に観測されていると考えられる。これを検証するために、BA の OH 基を CH_3 基に置換した MB を用いて比較を行った。MB は分子間水素結合を形成しないため、BA のライブレーションバンドを見積もることができる。発表ではこれらの詳細及び、重水素化した BA との比較、THz-TDS や中赤外ポンプ-

プローブ分光法により得られた低振動モードとの比較について議論を行う。

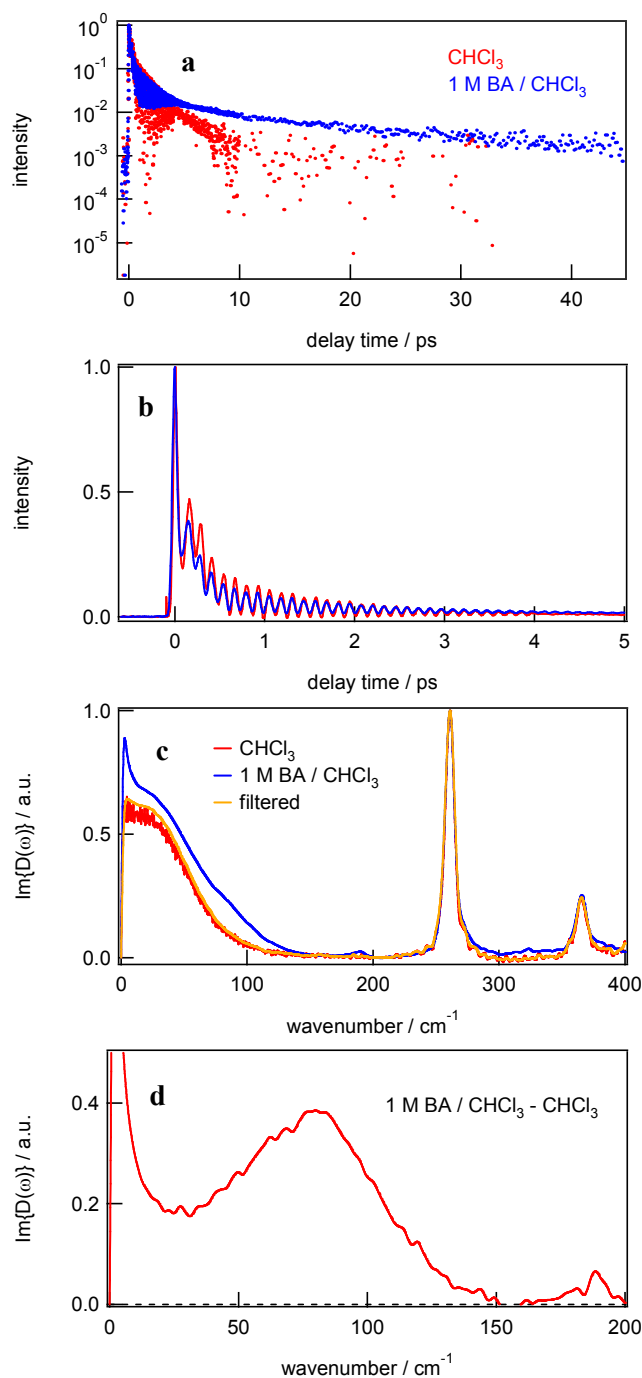


図 2. 異なる時間領域における溶媒 (赤) 及び溶液 (青) の OHD-OKE 信号 (a,b) と、それらをフーリエ変換して得られたラマンスペクトル (c) 及び溶液と溶媒の差スペクトル (d)。

【参考文献】 1) Fedor, A. M.; Korter, T. M. *Chem Phys Lett* **2006**, 429, 405. 2) Chang, Y. J.; Castner, E. W. *J Chem Phys* **1993**, 99, 113. 3) Shirota, H.; Ushiyama, H. *J Phys Chem B* **2008**, 112, 13542. 4) 山口小百合, 伴野元洋, 太田薫, 富永圭介, 林友将, 第2回分子科学討論会, **2007**, 1D06. 5) Smith, N. A.; Meech, S. R. *J Phys Chem A* **2000**, 104, 4223.