

## 可視ポンプ-赤外プローブ分光法による 9-フルオレノンおよび水溶性のフルオレノン誘導体の振動ダイナミクス

(神戸大院理<sup>1</sup>, 分子フォト<sup>2</sup>) ○福井 由季<sup>1</sup>, 近藤 未菜子<sup>2</sup>, 太田 薫<sup>2</sup>, 富永 圭介<sup>1,2</sup>

### Vibrational dynamics of 9-fluorenone and water-soluble fluorenone studied by visible-pump and IR-probe spectroscopy

(<sup>1</sup>Graduate School of Science and <sup>2</sup>Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

○Yuki Fukui<sup>1</sup>, Minako Kondo<sup>2</sup>, Kaoru Ohta<sup>2</sup>, and Keisuke Tominaga<sup>1,2</sup>

**【序】** 水素結合性液体中では、溶媒分子は水素結合によるネットワーク構造を作り、溶質分子とは水素結合を形成する。水素結合は、生成と解裂を繰り返し、絶えず構造の揺らぎが生じている。この揺らぎが溶液中の化学反応や生体分子の機能発現に影響を及ぼしている。また、光遷移により電子励起状態に分子が励起されると、分子の構造変化と溶媒構造の変化が起こることが予想される。ゆえに、溶液中の水素結合性錯体における、電子励起状態 ( $S_1$ ) での水素結合と振動状態との関係を理解することは重要である。

9-フルオレノン (図 1a. FL) は、カルボニル基を持つ芳香族化合物であり、溶液中で水素結合性錯体を形成することが知られている。アルコール中の FL の  $S_0$  や  $S_1$  での CO 伸縮振動ダイナミクスについて、さまざまな研究がされている[1, 2]。本研究では可視ポンプ-赤外プローブ分光法により、 $S_1$  における非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒中での FL の CO 伸縮振動ダイナミクスを観測し、水素結合による振動状態の変化について調べた。また、水を溶媒とした場合の CO 伸縮振動ダイナミクスを調べるため、FL にカルボキシル基が置換された 9-フルオレノン-2-カルボン酸 (図 1b. FL-2-COOH) と 9-フルオレノン-4-カルボン酸 (図 1c. FL-4-COOH) を用いた測定も同様に行った。

**【実験】** 可視ポンプ-赤外プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器の出力を元に、ポンプ光は基本波の 2 倍波である 400 nm の光パルス、プローブ光は光パラメトリック増幅 (OPA)

後、差周波発生を行うことで中赤外の光パルスを得た。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。溶質を FL としたときの溶媒として、無極性溶媒であるシクロヘキサン、非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- $d_3$ 、プロトン性極性溶媒であるメタノール- $d_4$ 、エタノール- $d_6$  を使い、FL はエタノールから再結晶した。また、溶質を FL-2-COOH と FL-4-COOH としたときの溶媒として、 $D_2O$  を用いた。この際、溶質を  $D_2O$  に溶解させるために NaOD を加え、カルボン酸イオンとした。すべての試料の測定において、回転セルを用いた。

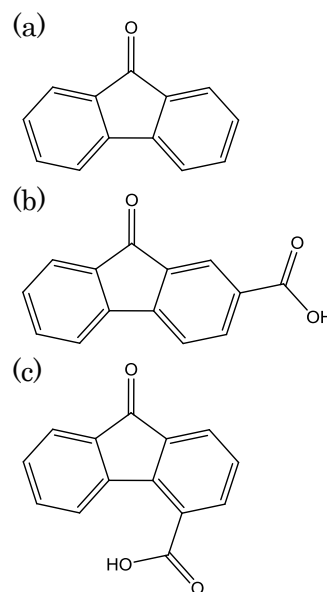


図 1. (a)FL, (b)FL-2-COOH, (c)FL-4-COOH

**【結果と考察】** 図 2 に  $D_2O$  中の FL-4-COO $\cdot$  の定常状態赤外吸収スペクトルの温度変化を示す。293 K で  $1701\text{ cm}^{-1}$  に CO 伸縮振動バンドが観測され、1 つのガウス関数で再現された。 $1404\text{ cm}^{-1}$  と  $1565\text{ cm}^{-1}$  にはそれぞれ、COO $\cdot$  対称伸縮振動バンドと反対称伸縮振動バンドが観測された。COO $\cdot$  対称伸縮振動バンドと反対称伸縮振動バンドのピークは、温度上昇と共に、それぞれ、低波数側、高波数側へとシフトする。

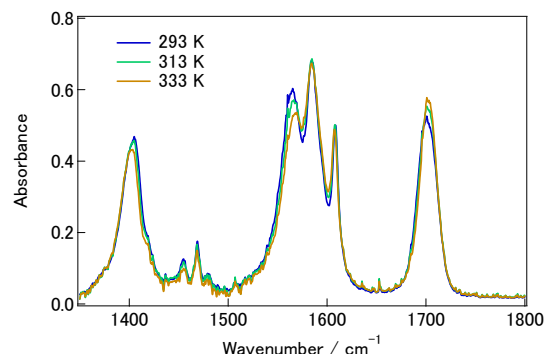


図 2. FL-4-COO $\cdot$ /D $_2$ O の定常状態赤外吸収スペクトルの温度変化

次に、可視ポンプ-赤外プローブ測定による、電子励起後の  $D_2O$  中の FL-4-COO $\cdot$  の赤外吸収スペクトルの時間変化を図 3a に示す。この測定で得られる正の信号は、 $S_1$  の  $v'=0$  から  $v'=1$  への過渡吸収、負の信号は、 $S_0$  の  $v=0$  から  $v=1$  への退色を示す。例えば、 $1561\text{ cm}^{-1}$  に観測される負のバンドは、図 3a に示す定常状態赤外吸収スペクトルの COO $\cdot$  反対称伸縮振動バンドに対応する。同様に、図 3a の定常状態赤外吸収スペクトルで存在するすべてのバンドは、時間分解赤外吸収スペクトルにおいて負のバンドとして観測される。ここで、図 3a の各時間における時間分解

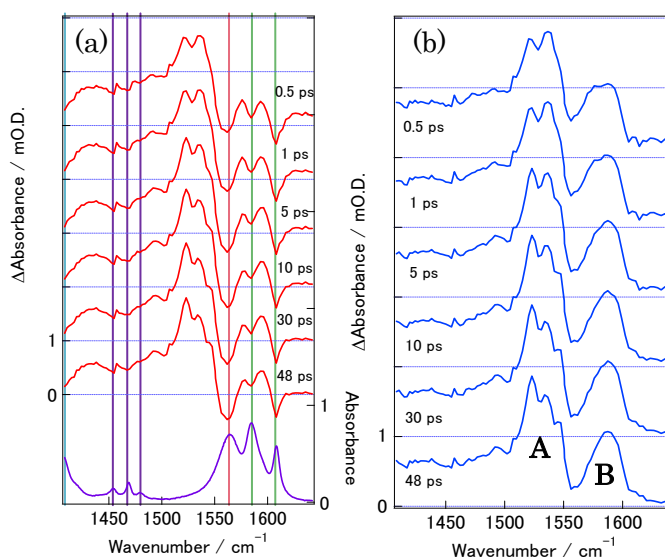


図 3. FL-4-COO $\cdot$ /D $_2$ O の(a)電子励起後の赤外吸収スペクトルの時間変化 (赤線) と定常状態赤外吸収スペクトル (紫線) (b)各時間における差スペクトル

赤外吸収スペクトルと、定常状態赤外吸収スペクトルとの差をとることにより、図 3b に示す差スペクトルを得た。電子励起後の時間変化により、退色のバンドの形が変化しないという仮定をおいている。図 3b から  $1550\text{ cm}^{-1}$  より低波数側に存在する過渡吸収バンド(A)とは別に、 $1587\text{ cm}^{-1}$  に過渡吸収バンド(B)が存在することが分かった。バンド(B)は、バンド(A)と比べてブロードであり、48 ps で半値全幅が  $26.3\text{ cm}^{-1}$  の 1 つのガウス関数で再現された。定常状態での CO 伸縮振動バンドの半値全幅は  $22.9\text{ cm}^{-1}$  であることから、バンド(B)は FL-4-COO $\cdot$  の CO 伸縮振動バンドである可能性が考えられる。

発表では、図 3b で得られたスペクトルの振動バンドの帰属と、各バンドから考察される振動ダイナミクスについて議論する。また、非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒中における、電子励起後の FL の CO 伸縮振動バンドの時間変化の観測結果から、溶媒分子と水素結合を形成した場合の FL の CO 伸縮振動ダイナミクスについても議論する。

- [1] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 44 (2007).  
 [2] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Lett.*, **39**, 932 (2010).