3P047

超高速時間分解赤外分光法による水素結合錯体の振動ダイナミクス

(神戸大・分子フォト) 近藤未菜子, 太田薫, 富永圭介

Vibrational Dynamics of Intermolecular Hydrogen Bonded Complexes Investigated by Ultrafast Time-Resolved Infrared Spectroscopy (Kobe Unive., Molecular Photosciences Research Center) <u>Minako</u> Kondo, Kaoru Ohta, Keisuke Tominaga

【序】

水やアルコールのようなプロトン性溶媒中で、分子間水素結合は溶媒の微視的構造や化学反応性を決定する要因となる。このような溶媒中に溶質分子が存在するとき、溶質・溶媒の水素結合は分子間相互作用の重要な一例である。そこで、これまでにクマリン類似体やフルオレノン類似体のプロトン受容基であるカルボニル基において振動ダイナミクス研究が水素結合性溶媒中で行われてきた。励起状態カ

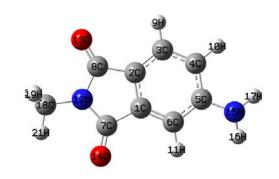


Fig. 1 Structure of 4AMP.

ルボニル基伸縮振動バンドのピーク波数の時間依存性を調べることにより、カルボニル基が溶媒との相互作用により変調されるような、水素結合ダイナミクスが調べられてきた。1·3 本研究では、蛍光プローブ分子として代表的な 4·アミノフタルイミド類似体 4·6 を用い電子励起状態におけるカルボニル基の振動ダイナミクスを非プロトン性溶媒中とプロトン性溶媒中で比較することにより水素結合相互作用がプローブ分子の振動ダイナミクスへ及ぼす影響を議論する。また、他のプローブ分子で測定された水素結合形成ダイナミクスと比較することにより、ダイナミクスのプローブ依存性を議論する。

【実験】

プローブ分子として 4-アミノ・N・メチルフタルイミド(4AMP, Fig. 1)を用いた。溶媒はプロトン性溶媒としてメタノール・ d_4 、エタノール・ d_6 、非プロトン性溶媒としてアセトニトリル・ d_3 とジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。励起状態における赤外領域の過渡吸収スペクトルはサブピコ秒可視ポンプ - 赤外プローブ分光法 3 を用いて、 $1510~{\rm cm}^{-1}$ から $1680~{\rm cm}^{-1}$ の波数領域で測定を行った。加えて、量子化学計算も同時に行った。gaussian09 による density functional theory (DFT)と time-dependent DFT (TDDFT)により構造最適化と基準振動数計算を行い、実験で得られた基底状態および励起状態の赤外吸収スペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】

メタノール・ d_4 中における励起状態 4AMP の過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。TDDFT による計算結果と比較することにより 1560 cm⁻¹ (band 1)、1600 cm⁻¹ (band 2)そして 1660 cm⁻¹ (band 3)付近に得られた過渡吸収バンドは、それぞれ、カルボニル基の水素結合形成による反対称振動バンドのスプリッティング、反対称振動、そして対称振動であると同定した。さらに、1615 cm⁻¹

付近に見られるブリーチは、DFT 計算結 果との比較により基底状態のベンゼン環 に由来する振動バンドのブリーチである と考えられる。一方、非プロトン性溶媒で ある DMSO 中では 1560 cm⁻¹付近の band 1 の吸収強度はとても小さい。DMSO 中 では 4AMP はカルボニル基を通した溶媒 分子と水素結合錯体を形成せず、TDDFT 計算結果よりベンゼン環 C=C の伸縮振動 とのカップリングにより C7=O14 により 局在化した振動バンドであると同定した。 したがって、プロトン性溶媒中において、 band 1 と band 2 は励起状態の 4AMP に おいて新たに形成されるカルボニル基-溶 媒の水素結合形成ダイナミクスを反映し ていることが考えられる。そこで、それぞ れのバンドの時間依存性をより詳細に議 論するために、過渡吸収スペクトルをロー レンツ関数の組み合わせにより再現を試 みた。ここで、得られたバンドの吸収強度、

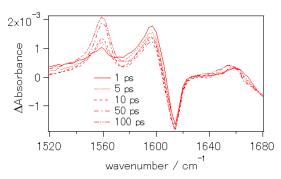


Fig. 2 Time-dependent transient IR spectra of 4AMP in methanol- d_4 .

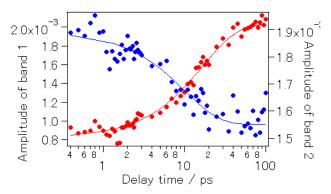


Fig. 3 Amplitude of band 1 (red) and band 2 (blue) along delaytime. Solid lines represent the fitting results.

ピーク波数を遅延時間に対してプロットした結果、プロトン性溶媒中では吸収強度やピーク波数の時間依存性が見られたのに対し、非プロトン性溶媒中では振動バンドの顕著な時間依存性は見られなかった。Fig. 3 に band 1 と band 2 のメタノール- d_4 中における吸収強度の時間変化をプロットした。band 1 の上昇に対応した band 2 の減少が観測された。100 ps 以内の早い時間スケールでは、単一指数関数によってその時間変化を再現することが可能であり、得られた時定数はband 1 で 10 ps、band 2 で 17 ps と近い値を示した。また、band 2 と band 3 のピーク波数の低波数シフトの時定数とも良い一致を示したことから、励起状態の 4AMP において新たに形成されるカルボニル基・溶媒の水素結合形成ダイナミクスを反映していると考えられる。この結果を他のプローブで測定された水素結合形成ダイナミクスと比較することにより、ダイナミクスのプローブ依存性を調べた。さらに詳細にバンドのピーク波数の時間依存性を調べることにより、溶媒和ダイナミクスや振動冷却過程の議論を行う。

[References] (1)Nibbering, E. T. J.; Tschirschwitz, F.; Chudoba, C.; Elsaesser, T. Journal of Physical Chemistry A 2000, 104, 4236. (2)Palit, D. K.; Zhang, T. Q.; Kumazaki, S.; Yoshihara, K. Journal of Physical Chemistry A 2003, 107, 10798. (3) Hirai, S.; Banno, M.; Ohta, K.; Palit, D. K.; Tominaga, K. Chemistry Letters 2010, 39, 932. (4) Chapman, C. F.; Maroncelli, M. Journal of Physical Chemistry 1991, 95, 9095. (5)Krystkowiak, E.; Dobek, K.; Maciejewski, A. J. Photochem. Photobiol. A-Chem. 2006, 184, 250. (6)Sajadi, M.; Obernhuber, T.; Kovalenko, S. A.; Mosquera, M.; Dick, B.; Ernsting, N. P. Journal of Physical Chemistry A 2009, 113, 44.