

二次元赤外分光法による水溶液中における 9-フルオレノン誘導体の振動ダイナミクスの解明

¹神戸大・分子フォト, ²神戸大院・理

○奥田 真紀¹, 太田 薫^{1,2}, 富永 圭介^{1,2}

Vibrational Dynamics of 9-Fluorenone Derivative in Aqueous Solution Studied by Two-Dimensional Infrared Spectroscopy

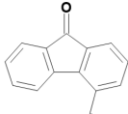
○Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta^{1,2}, Keisuke Tominaga^{1,2}

¹ Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

² Graduated School of Science, Kobe University, Japan

【Abstract】 In this study, we investigated the vibrational frequency fluctuations of the CO stretching mode of 9-fluorenone derivative (9-FL-4-COO⁻) in D₂O with 2D-IR spectroscopy. We found that the frequency-frequency time correlation function (FFTCF) of 9-FL-4-COO⁻ in D₂O decays with a time constant of 2.8 ps. Moreover, by performing the 2D-IR measurement for acetone in D₂O, which possesses smaller hydrophobic group near the vibrational probe, we obtained the decay time constant of 1.6 ps. On the other hand, earlier studies on the vibrational frequency fluctuations of ions in water have revealed that their FFTCFs contain 1-ps decay component. Therefore, our 2D-IR results suggest that the hydrophobic group (*i.e.* fluorene ring) in the vicinity of the vibrational probe of 9-FL-4-COO⁻ plays an important role in the vibrational frequency fluctuations in D₂O.

【序】 水溶液中において、溶質分子周辺には三次元に広がる水素結合ネットワーク構造が形成されている。このネットワーク構造は水素結合の組み替えを伴う水の集団運動により常に変化しているため、動的な溶質-溶媒間相互作用を介して溶質分子の振動状態に“揺らぎ”を引き起こす。これまで、我々は水溶液中における種々のイオン (SCN⁻や N₃⁻など)の振動数揺らぎを赤外 3-パルスフォトンエコー法により調べてきた [1]。その結果、水溶液中におけるイオンの振動数揺らぎの時定数はイオンの種類に依存せずに約 1 ps であった。また、D₂O 中の希釈 HOD に対する非線形赤外分光実験との比較により [2]、このイオンの振動数揺らぎはバルク水の水素結合ダイナミクスを反映していると考えられている。

本研究では、9-フルオレノン誘導体(9-FL-4-COO⁻、図 1)を溶質分子として用い、D₂O 中における 9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎを二次元赤外(2D-IR)分光法により測定した。9-FL-4-COO⁻は疎水性のフルオレン環を有しているため、水溶液中のイオンとの比較により、疎水性効果が溶質分子の振動数揺らぎに及ぼす影響を調べることができる。

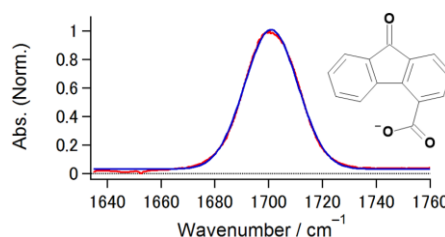


Fig. 1. IR absorption spectrum of the CO stretching mode of 9-FL-4-COO⁻ in D₂O. The red and blue lines represent the experimental data and fitting result with a Gaussian function, respectively. Molecular structure of 9-FL-4-COO⁻ is shown in the right-top.

【実験方法】 自作の光パラメトリック増幅器から発生させた2色の近赤外光の差周波発生により、目的の赤外パルス光(中心波数： $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$)を得た。2D-IR分光法では、この赤外パルス光を3つに分け、2つをポンプ光、残り1つをプローブ光とし、ポンプ-プローブ配置で試料に照射した。ここで、2つのポンプ光の遅延時間を τ 、2番目のポンプ光とプローブ光の遅延時間を T と定義する。ある特定の T において、 τ をスキャンしながらプローブ光スペクトルの強度変化を測定し、時間領域から波数領域へとフーリエ変換($\tau \rightarrow \omega_1$)することにより、2D-IRスペクトルを得た。

【結果・考察】 図1に D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の赤外吸収スペクトルを示す。この吸収バンドは単一のガウス関数で再現でき、中心波数は 1701.3 cm^{-1} 、バンド幅は 22.9 cm^{-1} であった。図2(a)に $T = 0.2\text{ ps}$ および 4 ps における D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の2D-IRスペクトルを示す。 $T = 0.2\text{ ps}$ における2D-IRスペクトルは対角方向に伸びているのに対し、 $T = 4\text{ ps}$ では円形に近づいているのが分かる。これは、時間 T の間に振動数 ω_1 と ω_3 の相関が失われていることを表している。本研究では、2D-IR信号の稜線の傾き(Center Line Slope; CLS)[3]を用いてこの形状変化を定量化し、 D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎを特徴づけた。図2(b)に各時刻 T における9-FL-4-COO⁻の2D-IRスペクトルから得られたCLSを示す。単一の指数関数を用いたフィッティング解析から、 D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎは 2.8 ps の時定数で特徴づけられることが分かった。更に、9-FL-4-COO⁻よりも小さな疎水性基を持つアセトンに対して、同様の測定・解析を行った結果、CLS曲線の減衰は 1.6 ps の時定数で特徴づけられた。本研究のアセトンと先行研究のイオン[1]の振動数揺らぎが類似した時定数で特徴づけられたことから、9-FL-4-COO⁻の振動数揺らぎはフルオレン環からの疎水性効果の影響を反映している可能性が示唆される。

現在、 H_2O 中の9-FL-4-COO⁻に対する分子動力学(MD)計算を用いた計算機実験を行っている。講演では、MD計算の解析結果を示しつつ、本研究で明らかになった D_2O 中における9-FL-4-COO⁻の遅い振動数揺らぎに関して詳細な議論を行う。

【参考文献】

- [1] K. Ohta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).
 [2] J. D. Eaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9424 (2005).
 [3] K. Kwak *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127**, 124503 (2007).

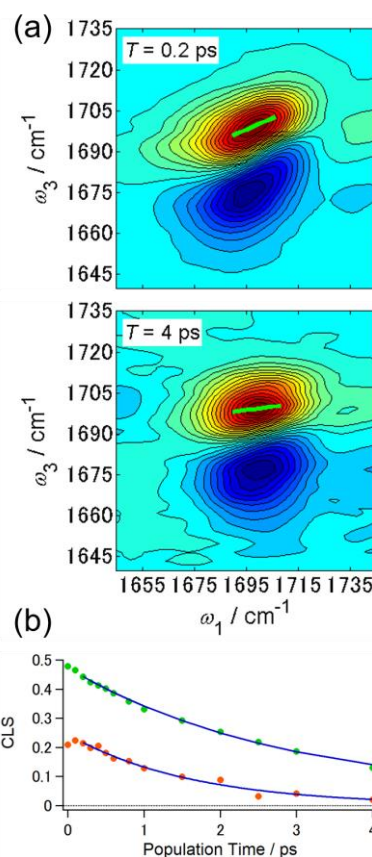


Fig. 2. (a) 2D-IR spectra of the CO stretching mode of 9-FL-4-COO⁻ in D_2O measured at $T = 0.2\text{ ps}$ and 4 ps . The green lines represent the center lines of the 2D-IR signals originated from the $\nu = 0 - 1$ vibrational transition. (b) CLS decay curves of 9-FL-4-COO⁻ (green) and acetone (orange) in D_2O . The closed circles correspond to the experimentally obtained CLS. The blue lines represent the fitting results.