

## 金属イオンとの相互作用による 芳香族カルボン酸の分光特性の変化

<sup>1</sup>九大院理

○川村昌也<sup>1</sup>, 大内仁<sup>1</sup>, 大橋和彦<sup>1</sup>

### Changes in spectral properties of aromatic carboxylic acids on the interaction with metal ions

○M. Kawamura<sup>1</sup>, H. Ouchi<sup>1</sup>, and K. Ohashi<sup>1</sup>

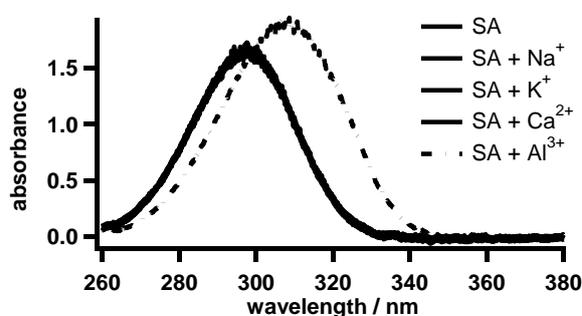
<sup>1</sup> Dept. of Chemistry, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Absorption and fluorescence spectra are measured for aqueous solution of mixtures of salicylic acid (SA) and metal ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ ). The absorption spectra exhibit very little change by addition of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ , whereas a large change by addition of  $\text{Al}^{3+}$ . The fluorescence intensities are found to increase by addition of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , whereas decrease by addition of  $\text{Al}^{3+}$ . Theoretical calculations are performed for complexes of SA with a metal ion. For  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$ , the metal ion binds to two oxygen atoms of the carboxyl group of SA. On the other hand,  $\text{Al}^{3+}$  binds to each oxygen atom of the carboxyl and hydroxyl groups. Vibrational density of states of the SA moiety in the complexes is evaluated to decrease under the influence of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ , reducing non-radiative decay rates. On the other hand, the density of states increases under the influence of  $\text{Al}^{3+}$ , enhancing non-radiative decay rates. The observed changes in the fluorescence intensities can be explained accordingly.

**【序】** 水溶液中の金属イオンと有機配位子の相互作用についての研究は分子科学的、生物科学的および環境科学的に重要である。本研究では、サリチル酸(SA)と種々の金属イオンの混合水溶液系について分光測定および量子化学計算により調査した。

**【方法 (実験・理論)】** SA (0.5 mM) と  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (1 mM) の混合水溶液系について、吸収および蛍光スペクトルの測定を行った。また、SA および SA-金属イオン錯体について、密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。基底関数は 6-31+G(d)を用い、溶媒 (水) の効果はPCM 法により考慮した。

**【結果・考察】** SA 水溶液 および SA と金属イオンの混合水溶液の吸収スペクトルを **Fig.1** に、蛍光スペクトルを **Fig.2** に示す。 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の場合は、SA の吸収スペクトルは金属イオンの添加によりほとんど変化しないが、蛍光スペクトルは金属イオンの添加によって強度が増大している。これに対して、 $\text{Al}^{3+}$  を添加した場合は吸収スペクトルが変化し、蛍光強度の減少が見られる。

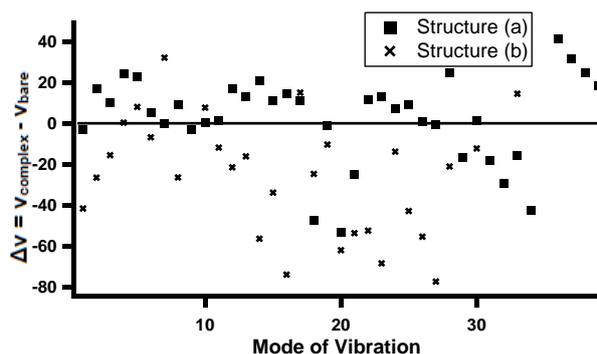


**Fig.1.** Absorption spectra for aqueous solutions of SA with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

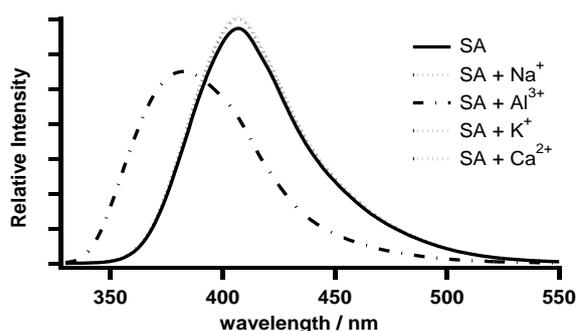
この蛍光強度の変化を説明するために、SA および 種々の金属イオンとの錯体について量子化学計算を行った。構造最適化により得られた構造を **Fig.3** に、各構造の相対エネルギーの値を **Table 1** に示す。最安定構造は  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の場合はカルボキシル基の二つの O 原子に結合する構造(a)であり、 $\text{Al}^{3+}$  の場合はカルボキシル基の O 原子とヒドロキシ基の O 原子に結合する構造(b)であった。SA の 39 の分子内振動モードについて、構造(a) および 構造(b) の錯体を形成する前後の振動数の変化 **Fig.4** に示す。構造(a) の場合は多くの振動モードについて金属イオンと相互作用による振動数の増大が見られる。それとは逆に構造(b) の場合は、振動数の減少が確認された。

次に、SA および 金属イオンとの錯体の振動数から、励起波長(310 nm)に相当するエネルギーにおける状態密度  $\rho$  を計算した (**Table 2**)。表中の値は、分子間振動を除いた SA 部分の状態密度である。励起状態から基底状態への無輻射遷移速度は状態密度  $\rho$  に比例する。 $\rho$  の値は、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の影響下で小さくなり  $\text{Al}^{3+}$  の影響下では大きくなって

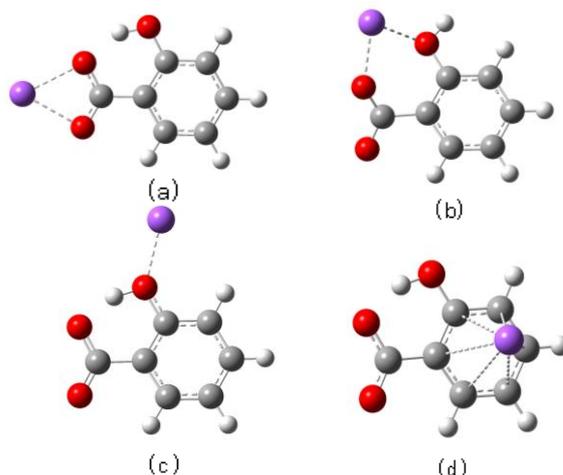
いる。つまり、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の影響下では無輻射遷移速度は小さくなり、 $\text{Al}^{3+}$  の場合にはその逆に無輻射遷移速度が大きくなることが予測される。**Fig.2** に示した蛍光強度の変化は、この予測と一致している。



**Fig.4.** Changes of vibrational frequencies induced by interactions with metal ions.



**Fig.2.** Fluorescence spectra for aqueous solutions of SA with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ).



**Fig.3.** Optimized structures of metal-SA complexes.

**Table 1.** Relative Energy (in kJ/mol) of optimized structures.

	$\text{Na}^+$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$
(a)	0	+13	0	0
(b)	+51	0	+52	+49
(c)	+23	+74	+20	+29
(d)	+39	+78		+67

**Table 2.** Vibrational density of states of SA and the SA moiety in the complexes.

	$\rho \times 10^{19} / \text{cm}$
bare SA	2.147
SA in SA - $\text{Na}^+$	1.093
SA in SA - $\text{Al}^{3+}$	6.833
SA in SA - $\text{K}^+$	1.951
SA in SA - $\text{Ca}^{2+}$	1.567