

2P100

超高速時間分解分光法による溶液中における安息香酸二量体の振動ダイナミクス

(神戸大院自然*, 神戸大分子フォト**, CREST/JST***)

山口小百合*, 伴野元洋**, 太田薫*, 富永圭介*,**,***

【序】生体高分子であるタンパク質や核酸などは、機能発現及び機能制御のために、存在する環境下において熱ゆらぎによる構造の柔軟性を持つことが必要である。これを可能にするのが水素結合である。このような水素結合の存在により、水素結合している分子間では相互作用が生じる。これらの水素結合の性質を理解する上で、水素結合により形成された錯体の分子間相互作用や振動ダイナミクスの詳細を知ることは重要である。水素結合性錯体のモデル系としてカルボン酸が多くの研究で用いられてきた。本研究では、カルボン酸として安息香酸(BA)を選び、テラヘルツ時間領域分光法により、溶液中における二量体の分子間振動の直接観測を試みた。さらに、時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法により分子間水素結合に直接関与する BA の OH 伸縮振動の振動ダイナミクスの溶媒依存性を調べた。

振動分光法によるカルボン酸二量体の分子間振動の研究は、気相・固相では多くの研究例があるが、液相ではほとんどその報告例がない。溶液中の電子状態は周辺の溶媒分子との相互作用の影響を受けるため、分子間相互作用や二量体の構造安定性は溶媒により異なると思われる。さらに、カルボン酸二量体の OH 基の動的挙動を研究することは重要である。分子内振動と分子間振動のカップリングは振動エネルギー緩和過程に影響を与え、さらに、このカップリングや緩和過程は溶媒からの影響を強く受けると考えられる。

【実験】中赤外領域ではFT-IR 分光光度計を用いて、四塩化炭素(CCl_4)中に溶かした BA- d_5 を、0.5 mM ~ 100 mM の濃度範囲で吸収スペクトルを測定し、BA が2本の水素結合を持つ環状二量体として存在していることを確認した。遠赤外領域ではテラヘルツ時間領域分光法により、 CCl_4 中の 100 mM BA と 50 mM *p*-メチル安息香酸(*p*MBA)を測定した。また、BA と *p*MBA の単量体及び二量体について密度汎関数法(DFT)による量子化学計算を行い実験結果と比較した。

時間分解赤外ポンプ-プローブ分光法の実験装置では、自作の光パラメトリック増幅器により発生させた二色の近赤外光の差周波をとることにより赤外パルス光を得た。このパルスを二つに分け、ポンプ光・プローブ光とした。 CCl_4 中の BA 二量体の OH 伸縮振動のピーク波数である 3000 cm^{-1} 及びその低波数側、高波数側で OH 伸縮振動の過渡吸収シグナルを測定した。溶媒として重水素置換したクロロホルム、ベンゼン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリルを用いて同様の測定を行った。極性溶媒である後者3つの溶媒中では BA は溶媒と会合していることが報告されている。⁽¹⁾

【結果と考察】図1は、遠赤外領域で測定した CCl_4 中の BA の吸収スペクトルである。 15 cm^{-1} から 85 cm^{-1} の範囲外は S/N 比が悪い。BA では 68 cm^{-1} にピークを持つバンドが観測され、*p*MBA ではこのピークが約 10 cm^{-1} 低波数側へシフトした。 100 cm^{-1} 以下の波数領域では、1. 溶質の配向緩和、2. 溶質-溶媒間の相互作用による衝振運動など、3. 溶質の分子間及び分子内低振動が観測さ

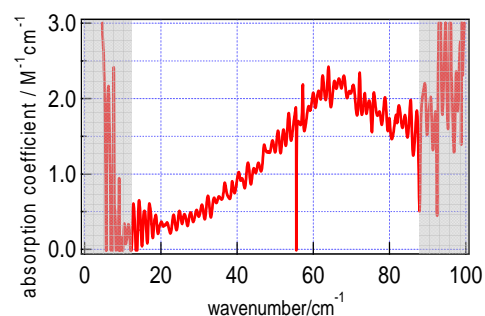


図1 100 mM BA / CCl_4 の吸収スペクトル

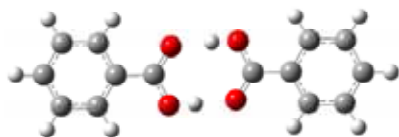


図2 BA二量体の分子間面内変角振動

れるが、双極子モーメントをもたない溶質の場合には1と2の寄与は極めて小さいことが報告されている。BA二量体全体では双極子モーメントをもたないため、3のみの寄与を含むと仮定して解析を行った。分子間振動運動には6つのモードがあり、対称性からそのうち3つが赤外活性である。DFTによる量子化学計算結果との比較などから、観測したバンドは図2に示す分子間振動(面内変角振動)であると

同定した。
図3は、先にあげた全溶液中におけるBAのOH伸縮振動領域の吸収スペクトルである。極性の弱い溶媒中(BA二量体として存在)ではスペクトルのピーク波数や線形に変化はなく、極性溶媒中(BAと溶媒のヘテロ二量体として存在)ではピーク波数が極性の強さに伴い高波数側へシフトし線形も変化し

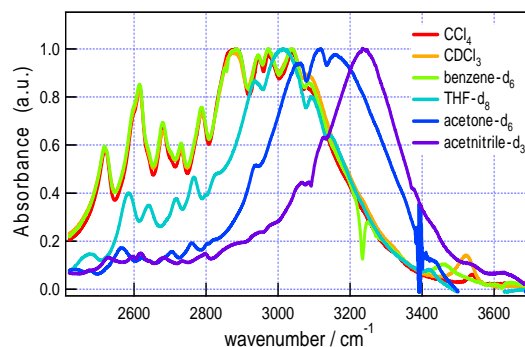


図3 BAのOH伸縮振動領域の吸収スペクトル

た。過渡吸収測定の際、それぞれこのピーク波数にポンプ光・プローブ光の波数を合わせた。

CCl_4 中のBAのピーク波数である 3000 cm^{-1} における過渡吸収シグナルは、指数関数でフィットすることができ、その結果2つの時定数(770 fs, 9 ps)を得た。速い成分はOH伸縮振動の振動緩和と考えられる。遅い成分に関しては、シグナルがピークの低波数側(2800 cm^{-1})では負に、高波数側(3150 cm^{-1})では正であったため、振動緩和の際に放出される余剰エネルギーにより局所的に温まった部分の冷却過程であると考えられる。また、低波数側(2800 cm^{-1})ではビートが観測され、これをフーリエ変換して波数表示したものが図4である。これは分子内振動であるOH伸縮振動とカップリングしているBA二量体の分子間振動と考えられる。遠赤外領域では直接赤外活性の分子間振動を観測したが、ここでは分子内振動から間接的に分子間振動を観測することができた。

水素結合性錯体の分子間結合が強い場合、OH伸縮振動バンドは低波数側へシフトし振動緩和は速くなると考えられる。全溶液についてピーク波数における同様の過渡吸収シグナルの測定を行い、極性溶媒中の結果はこの傾向と一致した。しかし、非極性溶媒中では吸収ピークの波数が低波数側にあるにもかかわらず極性溶媒中より緩和が遅くなることが分かった。つまり、BA二量体ではBAが溶媒と会合したヘテロ二量体(テトラヒドロフランで200 fs)よりOH伸縮振動の振動緩和が遅くなった。 CCl_4 中の酢酸の同様の実験ではOH伸縮振動の励起状態の寿命は200 fsと報告されている。(2) BA二量体の遅い

振動緩和の原因については現在検討中であるが、一つの可能性として芳香環上に非局在化している電子をその要因と考えることができる。

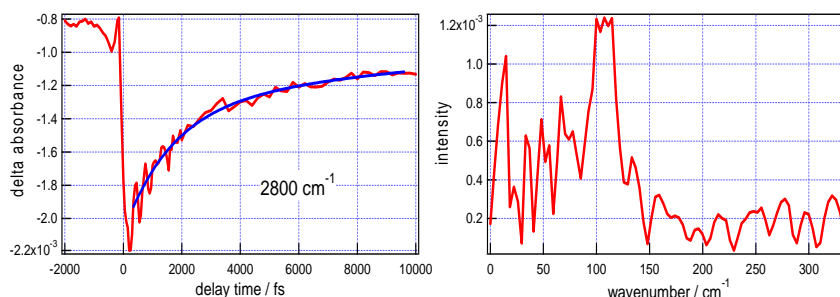


図4 左: 2800 cm^{-1} の過渡吸収シグナル 右: ビートをフーリエ変換して得たスペクトル

(1) P. Novak et al., *J. Mol. Struct.* **356** (1995) 131. (2) K. Heyne, et al., *Chem. Phys. Lett.* **382** (2003) 19.