赤外非線形分光による水素結合ダイナミクス

Hydrogen-Bond Dynamics Studied by Infrared Nonlinear Spectroscopy

山口小百合、平井聡里^A、伴野元洋^B、太田薫^B、[○]富永圭介^B

(神戸大学大学院自然科学研究科、^A同理学研究科、^B同分子フォトサイエンス研究センター)

Sayuri Yamaguchi, Satori Hirai^A, Motohiro Banno^B, Kaoru Ohta^B, [○]Keisuke Tominaga^B

(Kobe University, Graduate School of Science and Technology, ^AGraduate School of Science, ^BMolecular Photoscience Research Center)

1. はじめに

水素結合はタンパク質やDNAなどの構造や反応性を決定する基本的な要素である。水素結合はネットワーク構造を形成し、たえず揺らいでおり、この揺らぎが化学反応や緩和の機構に大きな影響を及ぼす。水素結合の性質を理解する上で、水素結合性錯体の構造や動的挙動がその反応や緩和のダイナミクスに与える影響を明らかにすることは重要である。特に近年、振動エネルギー緩和に及ぼす水素結合の効果が、時間分解赤外分光法により多く調べられている。例えば、アルコールなどのOH伸縮振動の振動数やスペクトル強度は、水素結合の環境に敏感であり、水素結合形成によってそのバンドは約300 cm^{-1} ほど低波数側にシフトする。さらに時間分解振動分光の実験からOH伸縮振動の振動緩和は水素結合の強さの影響を受けることがわかっている。本研究では、水素結合性の液体や錯体について、サブピコ秒波数分解赤外ポンプ-プローブ (pp) 分光法により振動エネルギー緩和を調べ、振動エネルギー緩和への水素結合の影響、水素結合による分子間振動などについて詳細な議論を行った。ここでは、二つの実験について報告する。一つは、安息香酸 (BA) 二量体のOH伸縮振動の振動エネルギー緩和についてである。BA は溶媒により環状二量体や溶媒との会合体を形成する。本研究では、OH伸縮振動の振動ダイナミクスの溶媒依存性や低振動モードとの非調和結合について調べた。もう一つは、CO基を持つ分子、すなわち9-フルオレノン (FL) を選んだ。FLの電子励起状態におけるダイナミクスはよく研究されており、アルコール溶媒中で励起状態のダイナミクスは水素結合の相互作用の影響を強く受ける。本研究では、非水素結合性溶媒、及び水素結合性溶媒中のFLのCO伸縮振動の振動エネルギー緩和を観測し、水素結合による振動ダイナミクスの違いを調べた。

2. 実験

赤外pp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。このパルス光を二つに分け、ポンプ光とプローブ光とし、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。用いたパルス光のパルス幅は約150 fsで、特に断らない限り中心波数を注目している赤外吸収バンドのピーク波数とした。BAの実験では、溶質としてBA-d5、溶媒として四塩化炭素、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、アセトニトリルを使った。FT-IR 分光光度計により全溶液中におけるOH伸縮振動の赤外吸収スペクトルを測定した。図1に得られたスペクトルを示す。FLの実験では、溶媒として3種類の

非水素結合性溶媒 (シクロヘキサン、ベンゼン、1,4-ジオキサン) と4種類のアルコール (1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-オクタノール) を選んだ。FLは測定前にエタノールから再結晶したものを用いた。FLとメタノール (MeOH) 錯体の構造や振動数を、密度汎関数法 (DFT) (B3LYP/6-31++G(d,p) レベル) による量子化学計算により求め、実験結果と比較した。

図1. 種々の溶媒における安息香酸の赤外吸収スペクトル

3. 結果と考察

3.1. 安息香酸について：非水素結合性溶媒 (四塩化炭素、クロロホルム、ベンゼン) 中における吸収スペクトルは、3000 cm^{-1} 付近にピークを持ち、低波数側に構造を示した。このバンドは四塩化炭素中における吸収スペクトルの濃度変化からBA二量体によるものであると同定した。低波数側の構造は、Fermi 共鳴、Davydov 分裂、低振動モードとの非調和結合によるものである。これらの3種類の溶媒中ではスペクトルの線形やピーク位置に変化がないため、クロロホルム及びベンゼン中でもBAが二量体として存在していることが分かる。水素結合性溶媒 (テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル) 中では、ピーク波数が溶媒により変化し、また構造が観測されない。吸収スペクトルの濃度変化から単量体のバンドは観測されず、また濃度による線形変化が見られなかった。このことから、これらの溶液中ではBAが二量体ではなく、主に溶媒と会合体を形成していると考えられる。量子化学計算から求めたそれぞれの会合体のOH伸縮振動モードの波数を比較すると、吸収スペクトルで見られるピーク波数の溶媒依存性と定性的に一致した。これらの溶媒中では、ピーク波数が高波数側へシフトするほど分子間水素結合が弱い錯体を形成していると考えられる。

図2に四塩化炭素中の波数分解pp信号を示す。赤が過渡吸収成分、青が基底状態の退色及び励起状態からの誘導放出に対応する。全溶液中でpp信号から2つの時定数 (四塩化炭素中、3000 cm^{-1} で730 fs 及び12 ps) が得られた。高波数側で

時間分解能 (~200 fs) より速く過渡吸収成分が観測されたため、OH 伸縮振動の振動エネルギー緩和はこれより速いと考えた。BA 二量体の場合、速い成分と遅い成分はそれぞれOH 伸縮振動の振動エネルギー緩和後の低振動モードの振動緩和、及び分子間の振動冷却過程に相当すると考えられる。速い成分に溶媒依存性はほとんど観測されなかったが、遅い成分に関しては溶媒依存性が見られ熱伝導率との相関があった。一方、溶媒との会合体の場合、速い成分はOH 伸縮振動の励起状態の分布緩和、遅い成分は分子間の振動冷却過程であると考えた。水素結合性錯体において、分子間水素結合が強いほど振動エネルギー緩和は速くなる。水素結合性溶媒中の会合体から得られた時定数の速い成分はこの傾向と一致した。

図 2. 四塩化炭素中における安息香酸- d_5 の pp 信号

また、全ての非水素結合性溶媒中で量子ビートが観測された。酢酸二量体で観測されているように、これはOH 伸縮振動モードと非調和結合している低振動モードによるものである。pp信号から量子ビートの成分のみを取り出し、フーリエ変換することで、 100 cm^{-1} 付近にバンドを持つ低振動モードのスペクトルが得られた。この操作を波数分解pp信号の全波数領域について行い、低振動モードとOH 伸縮振動モードの相関図を得た(図3)。さらに全波数における低振動モードのバンドをローレンツ関数でフィットして中心波数を求め、OH 伸縮振動モードの波数に対してプロットした。OH 伸縮振動モードが高波数側へシフトするほど低振動モードは低波数側へシフトしていることが分かった。発表ではこれらについて詳しく議論する。

図 3. 分子間低振動モード (ν_{LF}) と OH 伸縮振動モード (ν_{OH}) のビートのフーリエスペクトルから求めた相関図

3.2. 9-フルオレノンについて：非水素結合性溶媒中におけるFLのC=O伸縮振動領域の吸収スペクトルは、1つのシャープなバンドを示した。例えば、シクロヘキサン中でのスペクトルのピークは 1725 cm^{-1} 、FWHMは 4.5 cm^{-1} であった。一方、図4に水素結合性溶媒中の吸収スペクトルを示すが、 1722 cm^{-1} 付

近(図中矢印(a))と 1712 cm^{-1} 付近(矢印(b))にピーク、また 1701 cm^{-1} 付近(矢印(c))に肩をもつバンドが観測された。これらのバンドの強度比はアルコールの種類と温度に依存した。FLの酸素原子は2組の非共有電子対を持つため、FLとアルコール(ROH)の水素結合性錯体の構造は、水素結合をしていないFL、FLと溶媒の1:1錯体(FL:ROH)、および1:2錯体(FL:(ROH)₂)の3種類が考えられる。溶媒にメタノールを選び、それぞれの錯体の構造と振動数を量子化学計算から得た。FLのC=O伸縮振動の振動数は 1784 cm^{-1} 、(FL:ROH)では 1761 cm^{-1} 、(FL:(ROH)₂)では 1736 cm^{-1} となり、結合するメタノールの数が増加すると、C=O伸縮振動の振動数は低波数側にシフトすることがわかった。このことから、(a)、(b)、および(c)の各バンドはそれぞれ、FL、(FL:ROH)、および(FL:(ROH)₂)によるものと同定した。

図 4. アルコール中におけるFLの赤外吸収スペクトル

1727 cm^{-1} におけるシクロヘキサン中のFLのpp信号は4.07 psで減衰する単一指数関数で再現することができた。図5(右)は1-オクタノール中の 1723 cm^{-1} のpp信号である。信号は単一指数関数で再現することができ、時定数4.30 psを得た。一方、 1713 cm^{-1} での回復はこれよりも速く、時定数1.60 ps得た。 1723 cm^{-1} と 1713 cm^{-1} での信号がどちらも単一指数関数で再現できたことは、これら波数で単一の分子種が励起されていることを示唆する。またシクロヘキサン中のpp信号と1-オクタノール中の 1723 cm^{-1} での信号の時定数が近いことは、この信号が水素結合をしていないFLのものであることを裏付ける。水素結合の形成によって振動緩和速度が増加する機構は、フェルミの黄金則で説明される。遷移速度は振動状態密度、始状態と終状態のカップリングの強さ、エネルギーギャップの大きさに関係する。FLの場合、水素結合形成によるエネルギーシフトは 10 cm^{-1} 程度なので、緩和速度の変化がエネルギーギャップの変化によるものとは考えにくい。DFT量子化学計算によると、(FL:MeOH)錯体は 15 cm^{-1} 、 37 cm^{-1} 、 49 cm^{-1} の分子間振動の振動数を持っている。これらの低振動モードにより、振動状態密度が大きくなったため緩和過程が速くなったと考えられる。

図 5. FL/1-オクタノール のpp 信号；左： 1713 cm^{-1} 、右： 1723 cm^{-1}