

## 励起状態 4-アミノフタルイミドにおけるカルボニル基の振動ダイナミクス

## クス：水素結合相互作用の影響

(神戸大・分子フォト) 近藤未菜子, 太田薫, 富永圭介

**Vibrational Dynamics of Carbonyl Groups of the Excited State  
4-Aminophthalimide: Effect of the Hydrogen Bonding Interaction**  
(Kobe Unive. Molecular Photosciences Research Center) Minako  
Kondo, Kaoru Ohta, Keisuke Tominaga

【序】水やアルコールなどのプロトン性溶媒中では、溶質-溶媒間の水素結合が、その溶媒中で起こる化学反応の反応性に大きな影響を与えるため、溶質-溶媒間の水素結合に関する多くの研究がおこなわれてきた<sup>1</sup>。2-アミノフタルイミド(4AP)は、蛍光プローブとしてよく知られており、純溶媒、イオン液体、またナノ制限空間内の溶媒など、複雑な系の溶媒和・配向緩和ダイナミクスの測定に多く応用されてきた。その蛍光寿命や電子スペクトルがプロトン性

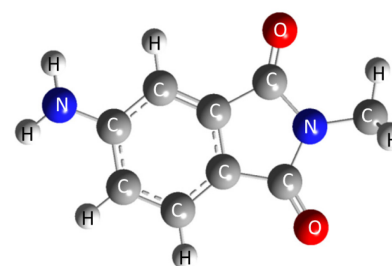


Fig. 1 Structure of 4AMP

溶媒中では非プロトン性溶媒中と大きく異なることから溶質-溶媒の水素結合が励起状態のダイナミクスに影響を及ぼすと考えられる。特に、カルボニル基と溶媒分子の水素結合が励起状態の4APへ大きな影響を与え、蛍光消光や励起状態の安定化の原因になっていることが先行研究において報告されている<sup>2-4</sup>。本研究では、サブピコ秒可視ポンプ赤外プローブ分光法により、異なる溶媒中で4AP類似体の励起状態におけるカルボニル基の対称、および反対称振動伸縮バンドの時間変化を測定した。プロトン性溶媒中と非プロトン性溶媒中で得られた結果を比較することにより、溶質-溶媒の水素結合がプローブ分子の励起状態振動ダイナミクスへ及ぼす影響を議論する。

【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<sub>4</sub>、エタノール-d<sub>6</sub>を用い、非プロトン性溶媒としてアセトニトリル-d<sub>3</sub>とジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。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を用いて1510 cm<sup>-1</sup>から1680 cm<sup>-1</sup>の波数領域で測定を行った。最大遅延時間は200 psである。また、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】基底状態の4AMPの対称、および反対称C=O振動伸縮バンドをFig. 2に示す。プロトン性溶媒中では非プロトン性溶媒中に比べ、両方のモードのバンド幅がよりブロードになった。吸収スペクトルの2次微分を求めることによりプロトン性溶媒中ではより多くのバンドが重なり合っていることが示唆された。DFT計算から4AMPのカルボニル基の振動数は溶媒と水素結合を形成することにより低波数シフトすることが示された。したがって、プロトン性溶媒中

では 4AMP のカルボニル基と溶媒が水素結合を形成した構造が存在しており、振動バンドの重なりとして観測されたと結論付けた。次に、励起状態における 4AMP の過渡吸収スペクトルを  $1510\text{ cm}^{-1}$  から  $1680\text{ cm}^{-1}$  の波数領域で測定した (Fig. 3)。TDDFT による計算結果と比較することにより  $1660\text{ cm}^{-1}$ 、 $1600\text{ cm}^{-1}$  そして  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近に得られた過渡吸収バンドは、それぞれ、カルボニル基の対称振動、反対称振動、そして反対称振動バンドのスプリッティングであると同定した。一方、 $1615\text{ cm}^{-1}$  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。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。バンドの吸収強度、ピーク波数、バンド幅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。DFT と TDDFT 計算の結果から、励起状態ではカルボニル基の負電荷が増加することがわかった。このことから、プロトン性溶媒中では励起状態ではカルボニル基に水素結合を形成する溶媒分子の配位数が大きくなることが予想される。振動バンドの時間依存性がプロトン性溶媒中でのみ観測された理由として、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ためと考えられる。

#### 【References】

- (1) Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1887.
- (2) Chapman, C. F.; Maroncelli, M. *J Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9095.
- (3) Krystkowiak, E.; Dobek, K.; Maciejewski, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *184*, 250.
- (4) Sajadi, M.; Obernhuber, T.; Kovalenko, S. A. et. al. *N. P. J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 44.

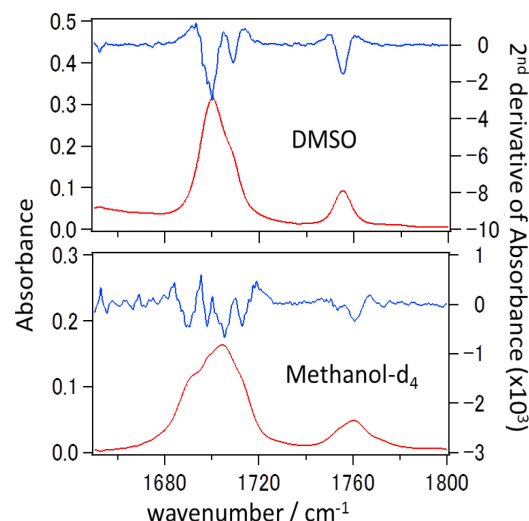


Fig. 2 FTIR spectra (red) and the 2<sup>nd</sup> derivative (blue) of the absorbance of 4AMP in DMSO and methanol-d<sub>4</sub>.

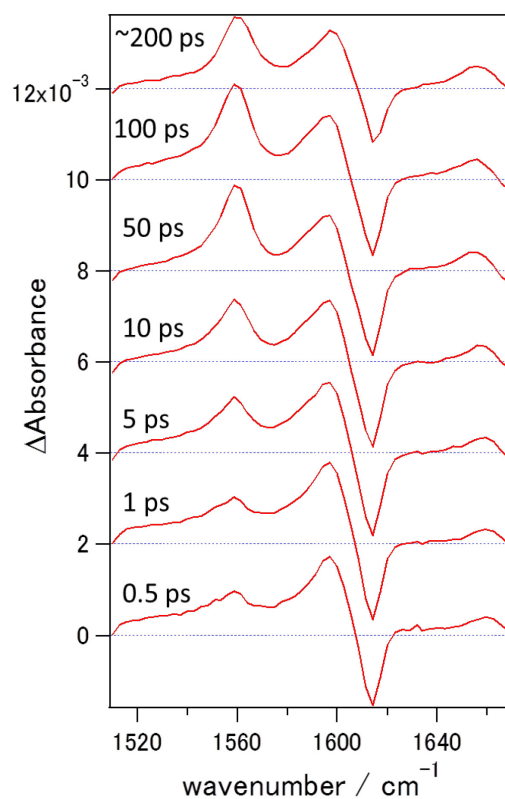


Fig. 3 Time-dependent transient IR spectra of 4AMP in methanol-d<sub>4</sub>.