

時間分解赤外分光による 1-anthracen-2-yl-3-phenylurea-酢酸イオン 会合体の光誘起プロトン移動の研究

筑波大院数理物質

○本多駿斗, 近藤正人, 東ヶ崎慶, 西村賢宣, 新井達郎, 石橋孝章

Time-resolved infrared study of photo-induced proton transfer in 1-anthracen-2-yl-3-phenylurea-acetate anion complex

○Hayato Honda, Masato Kondoh, Kei Togasaki, Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai,
Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences University of Tsukuba

【Abstract】 Photo-induced proton transfer in 1-anthracen-2-yl-3-phenylurea-acetate anion (2PUA-AcO⁻) complex was studied using time-resolved infrared (TR-IR) spectroscopy. Upon photoexcitation of the complex, a CO stretch band of the 2PUA moiety in the complex was shifted to low wavenumber side, whereas that of the AcO⁻ moiety was shifted to high wavenumber side. We assigned the shifted transient bands to the tautomer in the electronic ground state. The observed downshift is consistent with the bond-order decrease in the CO bond in the 2PUA moiety due to delocalization of lone pair electrons generated on the 2PUA as a result of the proton transfer. The observed upshift is also consistent with the bond-order increase in the CO bond in the AcO⁻ due to the protonation.

【序】2PUA は、アントラセンの 2 位とフェニル基がウレア基の両側に結合している化合物である。2PUA は、ウレア基を通してアセテートアニオン (AcO⁻) と水素結合することで、2PUA-AcO⁻ 会合体を形成する (Fig.1)。この会合体は、光励起

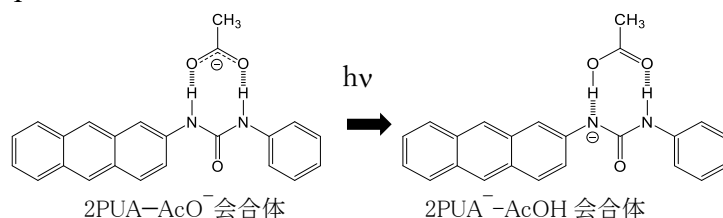


Fig.1 Molecular structure of 2PUA-AcO⁻ complex and 2PUA⁻-AcOH complex.

状態において 2PUA から AcO⁻ 間へプロトン移動を起こし、互変異性体 (2PUA⁻-AcOH 体) を形成することが、過渡吸収や時間分解蛍光測定により提案されている (Fig.1)。[1]本研究では、会合体の光励起後の振動スペクトルの変化を時間分解赤外 (TR-IR) 分光法により観測し、会合体における局所構造の変化について研究した。

【方法 (実験・理論)】2PUA とテトラブチルアンモニウムアセテートをそれぞれ 50 mM 溶解させたジメチルスルホキシド溶液を波長 355 nm の光で励起し、その後の赤外スペクトルの時間変化を AC 結合方式分散型赤外分光装置 [2] を使用して、窒素条件下において測定した。

【結果・考察】2PUA-AcO⁻ 会合体の赤外スペクトル、および、光励起 3 μs 後の TR-IR 差スペクトルを Fig.2 に示す。CO 伸縮と CN 伸縮のどちらの振動領域でも、差スペクトルが観測された。2PUA-AcO⁻ 会合体の光誘起プロトン移動に関係する電子励起状態の寿命は 1 μs よりはるかに短いため、今回得られた差スペクトルには電子基底状態の過渡分子種の振動バンドが現れていると考えられる。

(1) CO 振動領域の考察: TR-IR 差スペクトルでは、下向きに反応物である 2PUA-AcO⁻ 会合体、上向きに生成物である互変異性体 (2PUA⁻-AcOH 会合体) に由来する振動バンドが現れる。CO 振動領域の差スペクトルには、1632 cm⁻¹ と 1580 cm⁻¹ に鋭いピークが、そして 1600-1630 cm⁻¹ 付近にブロードなピークが下向きに観測された。これらの下向きに現れたピークの内、1632 cm⁻¹ と 1580 cm⁻¹ のピークを、2PUA-AcO⁻ 会合体における 2PUA と AcO⁻ の CO 振動、1600-1630 cm⁻¹ のピークを 2PUA 芳香環の C=C 環伸縮振動バンドに、各々帰属した。以下では、差スペクトルにおいて上向きに現れた 1592 cm⁻¹ と 1620 cm⁻¹ の鋭いピーク、および、1540-1580 cm⁻¹ のブロードなピークについて、順に考察する。

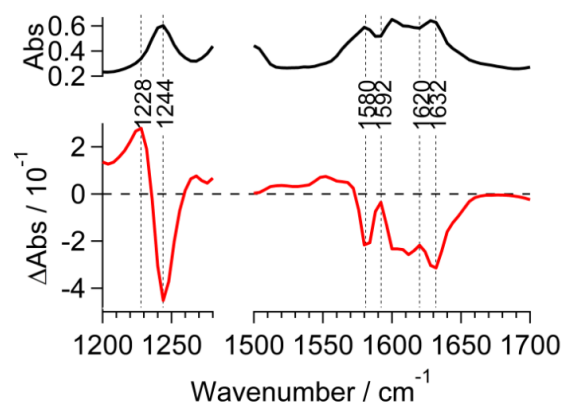


Fig.2 IR spectrum of 2PUA-AcO⁻ complex (top). TR-IR difference spectrum at 3 μ s after photoexcitation (bottom).

まず、1592 cm⁻¹ のピークを、2PUA⁻-AcOH 会合体における AcOH の CO 振動バンドであると考えた。光誘起プロトン

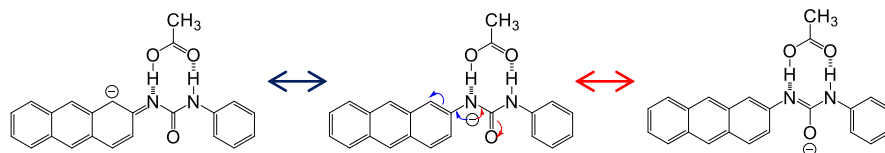


Fig.3 Resonance structures of 2PUA⁻-AcOH complex.

移動が起こり、AcO⁻ が AcOH となることで、酢酸イオンの CO 基の結合次数は高くなる (Fig.3)。これに伴い、酢酸イオンの CO 振動バンドが、1580 cm⁻¹ から 1592 cm⁻¹ に高波数シフトしたと考えられる。

次に、1620 cm⁻¹ のピークを、2PUA⁻-AcOH 会合体における 2PUA⁻ の CO 振動、1540-1580 cm⁻¹ のピークを、2PUA⁻ 芳香環の C=C 環伸縮振動バンドであると考えた。プロトン移動が起きると、2PUA の窒素原子上に新たな非共有電子対が生じる。この電子対が CO 基および芳香環に流れ込む共鳴構造 (Fig.3) が現れ、CO および CC 結合いずれの結合次数も低くなる。光励起により、CO 振動バンドが 1632 cm⁻¹ から 1620 cm⁻¹ に、C=C 環伸縮振動バンドが 1600-1630 cm⁻¹ 付近から 1540-1580 cm⁻¹ 付近に、それぞれ、低波数シフトした事実は、この結合次数の低下を示していると考えている。

(2) CN 振動領域の考察: CN 振動領域の差スペクトルには、1244 cm⁻¹ に下向きのピークが、1228 cm⁻¹ に上向きのピークが観測された。これらのピークは、それぞれ、2PUA-AcO⁻ 会合体および 2PUA⁻-AcOH 会合体の CN 振動バンドと帰属した。すなわち、光励起に伴って CN 振動バンドは低波数シフトする。このように、先に述べた共鳴構造 (Fig.3) と一見矛盾するシフトとなったのは、振動モード形が変化したためであると考えている。例えば、2PUA-AcO⁻ 会合体において、2PUA の CO 基に隣接した 2 つの CN 結合は振動カップリングをしており、より強い赤外強度をもつ高波数のモードのみが観測されているとする。プロトン移動後は一方の CN の結合次数が高くなったため振動カップリングがとけ、もう一方の CN が 1228 cm⁻¹ に低波数シフトし、それが観測されていると考えれば観測結果を説明できる (Fig.4 参照)。

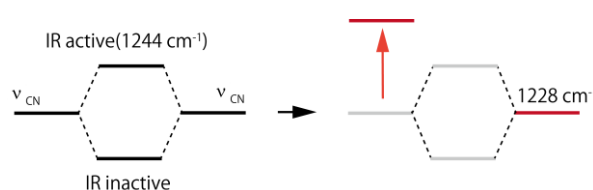


Fig.4 Energy diagrams of 2PUA-AcO⁻ and 2PUA⁻-AcOH complex.

【参考文献】

- [1] Ikedu, Nishimura, Arai, *J. Phys. chem. A*, **115**, 8227 (2011).
 [2] Maeda, Ishibashi, *Chem. Phys.* **419**, 167 (2013).