

## 時間分解赤外分光で観る芳香族ウレア-アセテートアニオン会合体の 光誘起プロトン移動

筑波大学 数理工学物質科学研究科

○本多駿斗, 近藤正人, 東ヶ崎慶, 西村賢宣, 新井達郎, 石橋孝章

### Photo-induced proton transfer in aromatic urea-acetate anion complex monitored by time-resolved infrared spectroscopy

○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<sup>-</sup>) complex was studied by 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. 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. We also found that the rate of the back proton transfer in the electronic ground state was decelerated as the concentration of free AcO<sup>-</sup> increased. The result implies that the free AcO<sup>-</sup> influences the kinetics of the proton transfer.

**【序】**2PUA は、アントラセン基とフェニル基がウレア基の両側に結合した化合物である。2PUA は、ウレア基を通して酢酸イオン (AcO<sup>-</sup>) と水素結合し、2PUA-AcO<sup>-</sup> 会合体を形成する (図 1)。この会合体は、光励起状態

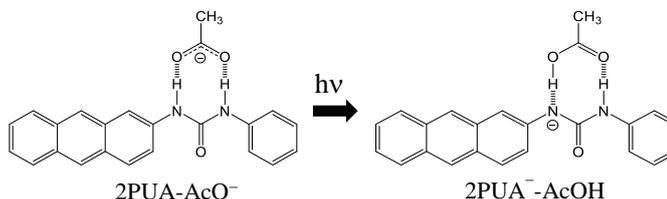


Fig .1. Photo-induced proton transfer in 2PUA-AcO<sup>-</sup> complex

において 2PUA と AcO<sup>-</sup> 間でプロトン移動を起こし、互変異性体を形成することが、過渡吸収 (TA) や時間分解蛍光測定で提案されている。[1] 我々は、光誘起プロトン移動に伴う分子構造変化を時間分解赤外 (TR-IR) 分光法によって検討している。[2PUA]=50 mM、[AcO<sup>-</sup>]=50 mM の濃度条件で測定した結果、会合体における 2PUA 部分および AcO<sup>-</sup> 部分の CO バンドについて、プロトン移動を反映した波数シフトを観測した。[2]しかし、TR-IR 測定で得た互変異性体からの逆プロトン移動の時定数は、TA 測定で観られたものと異なっていた。本発表では、その要因を突き止めるため、濃度条件を TA 測定のものに近づけて行った実験結果を報告する。

**【方法】**2PUA とテトラブチルアンモニウムアセテートの DMSO 溶液を、355 nm 光で励起後の IR スペクトルの時間変化を AC 結合方式分散型 TR-IR 装置で測定した。

**【結果と考察】**まず、[2PUA]=50 mM、[AcO<sup>-</sup>]=50 mM の等濃度条件で行った TR-IR 測定結果を図 2A に示す。プロトン移動が起きると、2PUA-AcO<sup>-</sup> 会合体が消失し、2PUA<sup>-</sup>-AcOH 会合体が生成する (図 1)。このとき、会合体の AcO<sup>-</sup> 部分では、CO 基の結合次数が増大するため、振動バンドの高波数が期待される。また、PUA 部分では、プロトン移動後に N 原子

上に生じた非共有電子対の非局在化が起こり、CO基の結合次数が減少するため、振動バンドの低波数シフトが予想される。TR-IR 差スペクトルには、2PUA-AcO<sup>-</sup>会合体のAcO<sup>-</sup>部分とPUA部分のCO振動が変化したことを示す下向きのバンドが、1580と1632 cm<sup>-1</sup>にそれぞれ観測された。このそれぞれを、2PUA<sup>-</sup>AcOH会合体のAcOH部分とPUA部分のCOバンドだと解釈すると、光励起により、AcO<sup>-</sup>部分ではCO振動バンドに1580から1592 cm<sup>-1</sup>に高波数シフトが、PUA部分では1632から1620 cm<sup>-1</sup>に低波数シフトが起きたと考えることができ、予想と一致する。以上より、この条件で観測されたIRスペクトルの変化がプロトン移動を反映したものと結論付けた。一方で、1632 cm<sup>-1</sup>のバンド強度の時間変化(図2A, 挿入図)から得た2PUA<sup>-</sup>AcOH会合体の寿命は約6 μsであり、TA法で報告された、100 μsとは大きく異なっていた。

次にTA測定濃度条件に近づけた、[2PUA]=5 mM、[AcO<sup>-</sup>]=50 mMのAcO<sup>-</sup>過剰条件で行ったTR-IR測定結果を図2Bに示す。反応系で光反応を示すのは2PUA-AcO<sup>-</sup>会合体のみであるにも拘らず、スペクトルの形状は大きく変化した。大きな違いは、1584 cm<sup>-1</sup>に大きな負のピークが現れたことである。この波数は、会合体を形成していないfreeのAcO<sup>-</sup>のCO振動が現れる波数と一致していた。AcO<sup>-</sup>過剰条件では、光誘起プロトン移動とは別の、freeのAcO<sup>-</sup>が関わった反応が起こり、目的のプロトン移動の観測を妨害する問題があることが分かった。その一方で、この妨害信号を除けば、会合体のPUA部分のCO振動を反映する1632 cm<sup>-1</sup>の下向きのバンドや1620 cm<sup>-1</sup>の上向きのバンドが観られており、等濃度条件で観られたスペクトル変化の成分が含まれていることが期待される。そこで、freeのAcO<sup>-</sup>のIRスペクトルを利用して、負に出ているfree体AcO<sup>-</sup>の妨害信号を取り除くことを試みた(図3)。AcO<sup>-</sup>過剰条件で、光励起1 μs後に得たTR-IR差スペクトルに、freeのAcO<sup>-</sup>のIRスペクトルを足しこむことで得たスペクトルを図3cに示す。このスペクトルは、等濃度条件で得たものと似た形状を示している。このことは、AcO<sup>-</sup>過剰条件で得たTR-IRスペクトルにも、等濃度条件で観測されたスペクトル変化の成分が確かに含まれており、この条件でもプロトン移動が起きていることを示している。AcO<sup>-</sup>過剰条件での1632 cm<sup>-1</sup>のバンド強度の時間変化から得た時定数は120 μsであり、TAで観測されたものと近い値であった。

以上より、本研究で得たIRスペクトルの変化は、TAで提案されたプロトン移動を反映したものと考えた。しかし、会合体内で起きる過程になぜAcO<sup>-</sup>濃度依存性が生じたのかという疑問が残る。freeのAcO<sup>-</sup>が会合体に凝集した影響であると現在考えている。

【参考文献】 [1] S. Ikedu et al., *J. Phys. Chem. A*, **115**, 8227 (2011). [2] 本多ら, 11回分子科学討論会 1P015.

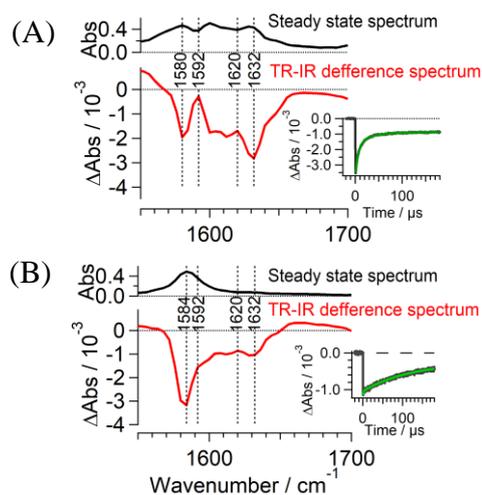


Fig.2. TR-IR spectra obtained under the conditions of (A) [2PUA]=50 mM, [AcO<sup>-</sup>]=50 mM and (B) [2PUA]=5 mM, [AcO<sup>-</sup>]=50 mM: (Top) IR spectrum before photoexcitation. (Bottom) TR-IR difference spectra at 1 μs after photoexcitation. (Inset) Time profile of band intensity at 1632 cm<sup>-1</sup>.

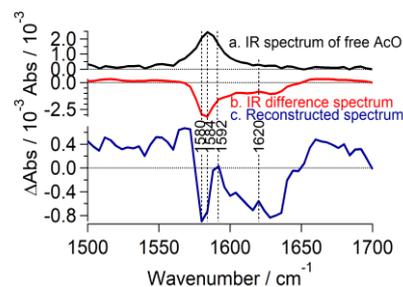


Fig.3. Reconstruction of TR-IR spectra.