

## 電子・振動分光による 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の多形結晶の水素結合の研究

○此島 隼人<sup>1</sup>,永尾 沙緒梨<sup>1</sup>,網本 貴一<sup>2</sup>,山本典史<sup>3</sup>,関根 正彦<sup>4</sup>,中田 宗隆<sup>4</sup>,清田一穂<sup>1</sup>,関谷 博<sup>1</sup>  
(1:九大院理 2:広大院教育 3:名大院情報 4:農工大)

【緒言】 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole 分子(HPBI)は enol 型から keto 型への励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)が生じる代表的な分子である. 溶液状態の ESIPT については詳細な研究が行われているが, 結晶状態の ESIPT については報告例がない. HPBI 結晶(Fig.1)の構造解析を行ったところ, NH 基の H 原子と OH 基の O 原子が水素結合によって一次的に繋がっている点では共通しているが, HPBI 分子面の 2 面角が異なる 2 つの結晶構造を発見した. 隣接する分子面が平行に近い結晶を  $\alpha$  型, 分子面が垂直な結晶を  $\beta$  型と呼ぶ. 本研究では, これらの結晶における水素結合と光異性化反応の相異について調査した.

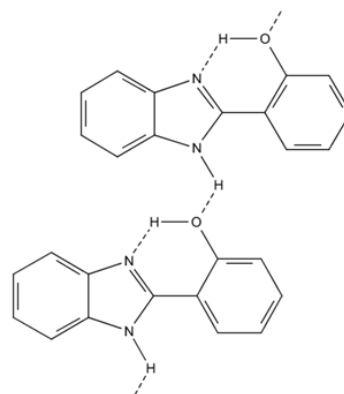


Fig.1 HPBI結晶

【実験】 キセノンランプを励起光源とし, 2 台の回折格子分光器とクライオスタットを用いて 77 K~297K の温度範囲で蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルの測定を行った. 顕微 FT-IR 装置を使用し, 単結晶の IR スペクトルを 173K~453K の温度範囲で測定した.

【結果・考察】 Fig.2 に  $\alpha$  型と  $\beta$  型の結晶が混ざっている試料の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを示す. 蛍光励起スペクトルにおいて, 室温付近の温度においては 340 nm と 410 nm に 2 つの吸収ピークが観測されている. 温度の低下に伴い 410 nm のピークは顕著な強度の減少が見られる. 一方, 340 nm のピーク強度は, 温度の低下に連れて次第に増加している. どちらのピークを励起した場合も, 450 nm にピークをもつ同じ蛍光スペクトルが観測された. 蛍光スペクトルは keto 型の励起状態 (keto\*) から基底状態への遷移に帰属される. したがって, enol 型の 340 nm のピークを励起すると ESIPT によって keto\* 状態が生成することが分かる. 蛍光励起スペクトルの 410 nm のピークは, keto 型の基底状態から keto\* 状態への励起による. これに対応する吸収が HPBI 溶液を定常光で励起した場合には観測されないことから, 結晶状態では enol 型より keto 型の安定化が大きいことが示唆された.

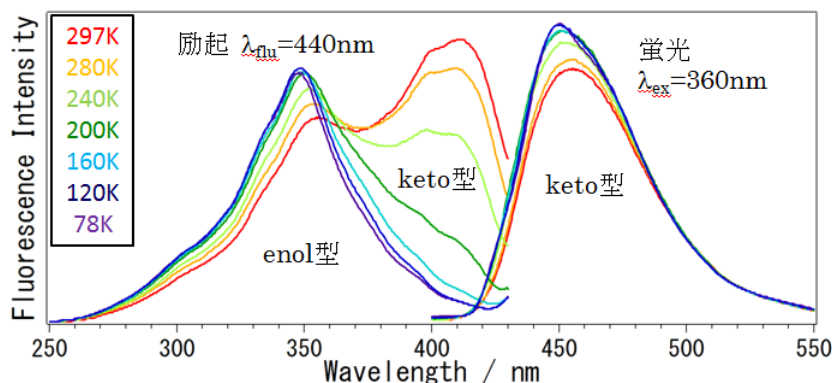


Fig.2 HPBI単結晶の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルの温度変化

$\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶では蛍光強度が著しく異なることを利用すると二つの結晶を区別できる。 $\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶の顕微 FT-IR スペクトルを測定した (Fig.3)。二つのスペクトルの振動パターンには明らかな違いが見られる。特に 2700-3500  $\text{cm}^{-1}$  付近の NH 伸縮振動領域に顕著な違いがある。ab initio 分子動力学計算を行った後、双極子モーメントのフーリエ変換をすることにより IR スペクトルをシミュレートしたところ、 $\alpha$ 型結晶と $\beta$ 型結晶の NH 振動の形状の違いを再現することができた (Fig.4)。二つの結晶の IR スペクトルは、室温以下において殆ど変化が見られなかったため、室温における keto 型の存在比は enol 型の数パーセント以下と推定される。一方、 $\beta$ 型結晶の IR スペクトルは、410 K より高温で $\alpha$ 型結晶の IR スペクトルに類似したシャープな NH 振動に変化することが分かった。この結果は、 $\beta$ 型結晶から $\alpha$ 型結晶への転移が起こることを示している。

孤立状態の HPBI の励起状態の理論計算 [1] から、enol 型を励起すると、keto\* 状態を経由して CT 状態が生成し、無輻射遷移により失活する経路の存在が示されている (Fig.5)。CT 状態は C-C 単結合した 2 つの芳香環がねじれた構造をとっている。 $\alpha$ 型結晶においては、芳香環がスタッキングしているために、二つの芳香環がねじれにくいと考えられる。そのため、keto\* 状態と CT 状態のポテンシャル障壁が高いと考えられる。一方、二つの芳香環がねじれやすい  $\beta$ 型結晶では、keto\* 状態と CT 状態のポテンシャル障壁が低く、無輻射遷移が速いと推定される。そのため、 $\beta$ 型結晶の蛍光強度が $\alpha$ 型結晶と比べて弱くなると推察される。本研究から、結晶構造の違いが分子間水素結合と励起状態ダイナミクスに大きな影響をおよぼすことが示された。

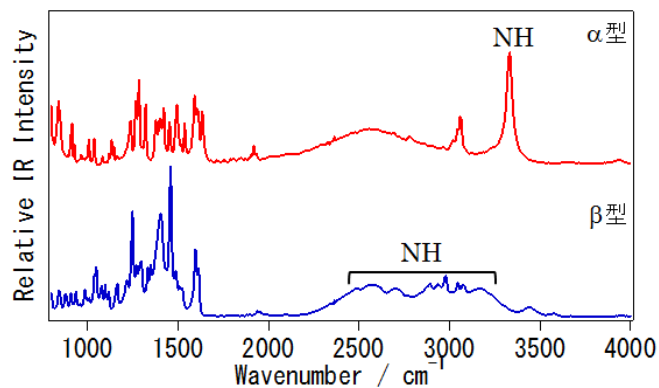


Fig.3 HPBI結晶のFT-IRスペクトル

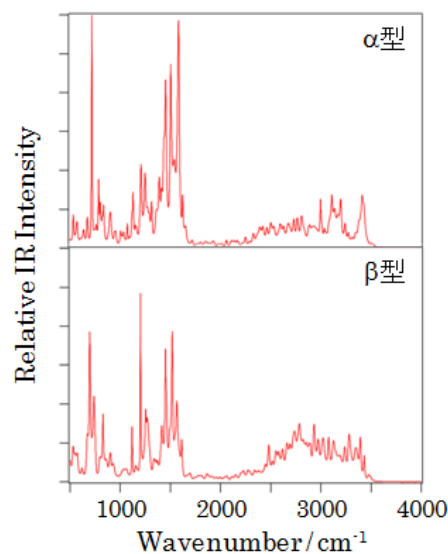


Fig.4 HPBI結晶のIRシミュレーション

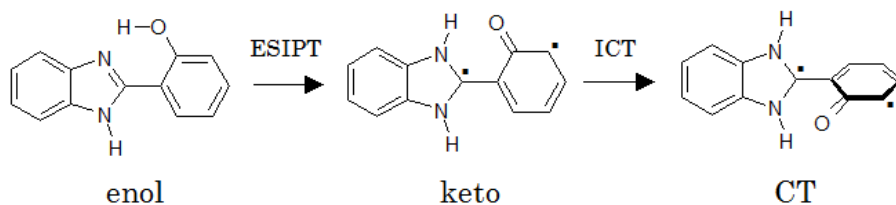


Fig.5 励起状態の構造変化

[1] Tsai HHG, Sun HLS, Tan CJ: *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 4065