

## 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole のエノール形とケト形の電子遷移に伴う電気双極子モーメントと分子分極率変化

(九大院理<sup>1</sup>, 千葉工大工<sup>2</sup>, 北大電子研<sup>3</sup>, 広大院教育<sup>4</sup>) 古川一輝<sup>1</sup>, 山本典史<sup>2</sup>, 中林孝和<sup>3</sup>, 太田信廣<sup>3</sup>, 網本貴一<sup>4</sup>, 此島隼人<sup>1</sup>, 関谷博<sup>1</sup>

### Changes in the electric dipole moments and molecular polarizabilities in the electronic transitions of enol and keto forms of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole

(Kyushu Univ.<sup>1</sup>, Chiba Inst. of Tech.<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>, Hiroshima Univ.<sup>4</sup>)

Kazuki Furukawa<sup>1</sup>, Norifumi Yamamoto<sup>2</sup>, Takakazu Nakabayashi<sup>3</sup>,

Nobuhiro Ohta<sup>3</sup>, Kiichi Amimoto<sup>4</sup>, Hayato Konoshima<sup>1</sup>, Hiroshi Sekiya<sup>1</sup>

【序論】プロトン移動反応や電荷移動反応は最も基礎的な素過程であり，溶液や生体系における複雑な反応の解明に重用である．2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole(HPBI)は，エノール体とケト形の間で励起状態分子内プロトン移動反応(ESIPT)が生じる代表的な分子である．図1にHPBIのエネルギーダイアグラムを示す．基底状態のエノール形のHPBI( $S_0$ -enol)を光励起するとESIPTが生じ，励起状態のケト形( $S_1$ -keto)が生成する． $S_1$ -ketoから基底状態のケト形( $S_0$ -keto)へ発光すると $S_0$ -ketoの逆プロトン移動によりHPBIは元の $S_0$ -enolに戻る．近年，理論計算から分子内電荷移動(ICT)状態が無輻射過程において重要な役割を果たすことが示唆された[1]．強い分子間相互作用が働く極性溶媒中や結晶中においては，各状態の電気双極子モーメント( $\mu$ )や分子分極率( $\alpha$ )に応じて，ポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化するため，ESIPT速度や蛍光量子収率が変化する．そこで，本研究では高分子膜中にドーパされたHPBIのエノール形の電場吸収スペクトルとケト形の電場蛍光スペクトルを測定し， $S_0$ および $S_1$ 状態間の $\mu$ と $\alpha$ の変化量である $\Delta\mu$ および $\Delta\alpha$ を求めた．また量子化学計算を用いて，プロトン移動によるサイクリックな反応過程に関わる分子の安定構造だけでなく，反応座標に沿ったポテンシャル曲線を決定し分子の幾何構造の変化に伴い $\mu$ と $\alpha$ がどのように変化するかについて調査した．

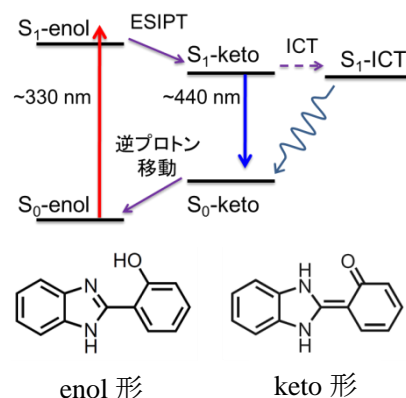


図1. HPBIのプロトン移動サイクルのエネルギーダイアグラム．

分子間相互作用が働く極性溶媒中や結晶中においては，各状態の電気双極子モーメント( $\mu$ )や分子分極率( $\alpha$ )に応じて，ポテンシャルエネルギー曲面の形状が変化するため，ESIPT速度や蛍光量子収率が変化する．そこで，本研究では高分子膜中にドーパされたHPBIのエノール形の電場吸収スペクトルとケト形の電場蛍光スペクトルを測定し， $S_0$ および $S_1$ 状態間の $\mu$ と $\alpha$ の変化量である $\Delta\mu$ および $\Delta\alpha$ を求めた．また量子化学計算を用いて，プロトン移動によるサイクリックな反応過程に関わる分子の安定構造だけでなく，反応座標に沿ったポテンシャル曲線を決定し分子の幾何構造の変化に伴い $\mu$ と $\alpha$ がどのように変化するかについて調査した．

【実験】ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ベンゼン溶液にHPBIを溶解させ，ITO基板上にスピコートすることによってHPBIを含む高分子膜を得た．得られた高分子膜に外部電場を印加することで，室温における電場吸収および電場蛍光を測定した．また，密度汎関数理論(DFT)法および時間依存密度汎関数理論(TDDFT)法により，HPBIの基底状態と励起状態における $\mu$ と $\alpha$ を計算した．

【結果と考察】図 2a に PMMA 膜中にドーブされた HPBI の電場吸収スペクトルを示す。電場吸収スペクトルは吸収スペクトルの 1 次微分のみで表された。このことから、エノール形では光励起に伴って主に分子分極率が変化することが明らかとなった。電場吸収スペクトルの解析の結果、エノール形の  $\Delta\alpha$  値は  $\sim 15 \text{ \AA}^3$  と見積もられた。図 2b に電場蛍光スペクトルを示す。電場蛍光スペクトルは蛍光スペクトルの 0 次微分, 1 次微分, 2 次微分の線形結合で表すことができた。一次微分の係数が負であることから、ケト形では  $S_0$ -keto より  $S_1$ -keto の分子分極率が小さいことが示唆された。

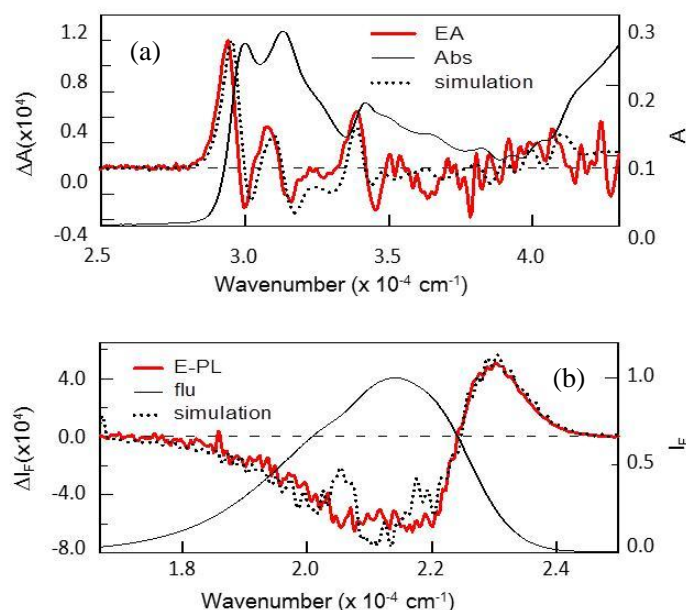


図 2. (a)吸収スペクトル(黒)と電場吸収スペクトル(赤) 印加電場;  $0.8 \text{ MV cm}^{-1}$ . (b) 蛍光スペクトル(黒)と電場蛍光スペクトル(赤) 印加電場;  $1.1 \text{ MV cm}^{-1}$ .

量子化学計算を行ったところ、エノール形の  $\Delta\alpha$  の計算値は  $\sim 22 \text{ \AA}^3$  となり、実験値 ( $\sim 15 \text{ \AA}^3$ ) をほぼ再現できた。ケト形の  $\alpha$  の計算値は  $S_0$ -keto よりも  $S_1$ -keto が大きくなり、 $\Delta\alpha$  値が負になることを再現できなかった。しかしながら、ベンズイミダゾール(BI)環とヒドロキシフェニル(HI)環がねじれてピラミッド形の構造をもつ  $S_1$ -ICT の  $\alpha$  の計算値は  $S_1$ -keto よりも小さいことが示された。そこで、反応座標( $\sigma$ )に沿ったポテンシャルエネルギー曲面での分子構造と  $\Delta\alpha$  値を調査した(図 3)。ケト形の  $\Delta\alpha$  値は BI 環と HI 環のねじれ角を反応座標とする  $S_1$ -keto から  $S_1$ -ICT を繋ぐポテンシャル曲面が非常にフラットな形状をしているため、どの反応座標から蛍光が發せられるかに依存するが、BI 環と HI 環が  $40^\circ$  -  $90^\circ$  のねじれ角において、 $\Delta\alpha$  値が負になることが分かった。以上のことから、 $S_1$ -keto は BI 環と HI 環がねじれた構造から発光していることが明らかとなった。

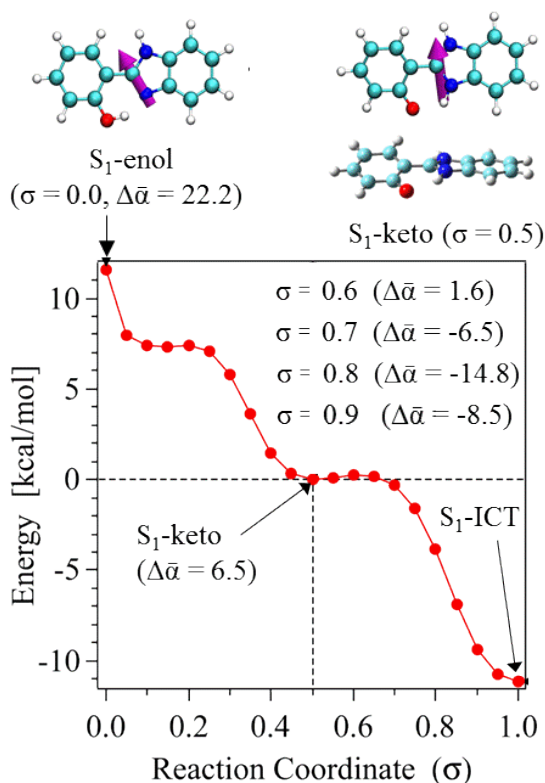


図 3.  $S_1$  状態における構造と電気双極子モーメントおよび反応座標( $\sigma$ )に沿ったポテンシャル曲線。図中に各  $\sigma$  における  $\Delta\bar{\alpha}$  ( $\text{\AA}^3$ ) の計算値を記す。

#### 【参考文献】

[1] H. H.G. Tsai et al., J. Phys. Chem. A 114 (2010) 4065.