

2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole 結晶の電子・振動分光 —分子間相互作用と異性化反応の多形による違い

(九大院理¹, 広大院教育², 千葉工大工³, 佐大院工⁴)

此島隼人¹, 古川一輝¹, 永尾沙緒梨¹, 網本貴一², 山本典史³, 中島謙一⁴, 関谷博¹

Electronic and vibrational spectroscopy of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystals - Differences in molecular interactions and isomerization reactions between polymorphs

(Kyushu Univ.¹, Hiroshima Univ.², Chiba Inst. of Tech.³, Saga Univ.⁴)

H. Konoshima¹, K. Furukawa¹, S. Nagao¹, K. Amimoto², N. Yamamoto³, K. Nakazjima⁴, H. Sekiya¹

【序論】2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) には α 形と β 形の2種類の多形が存在することがX線結晶構造解析により分かった。これらの多形は、共に分子間水素結合による一次元的なネットワークを形成しているが (Fig.1), 隣接した分子の二面角が異なっている。本研究では α 形結晶と β 形結晶における分子間相互作用の違いがHPBIの異性化反応にどのような影響を及ぼすかについて調査した。

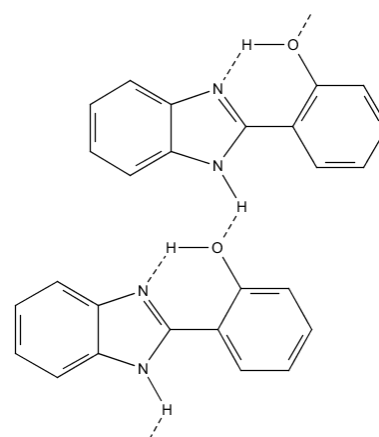


Fig.1 HPBI 結晶中の
分子間水素結合ネットワーク

【実験】HPBIの α 形結晶と β 形結晶の蛍光スペクトル, 蛍光励起 (FE) スペクトル, 蛍光量子収率, および蛍光寿命の測定を行った。単量体のエネルギー計算には (TD)DFT 計算を用いた。計算に使用した汎関数は PBE1PBE, 基底関数は cc-pVDZ である。

【結果と考察】 α 形と β 形の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を Fig.2 に示す。 α 形, β 形ともに FE スペクトルには2つのピーク (250 – 420 nm, 360 – 420 nm), 蛍光スペクトルには1つのピークが存在している。FE スペクトルの2つのピークはそれぞれ enol 型と keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属され, どちらのピークを励起しても同様な蛍光スペクトルが得られる。keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移は, 溶液

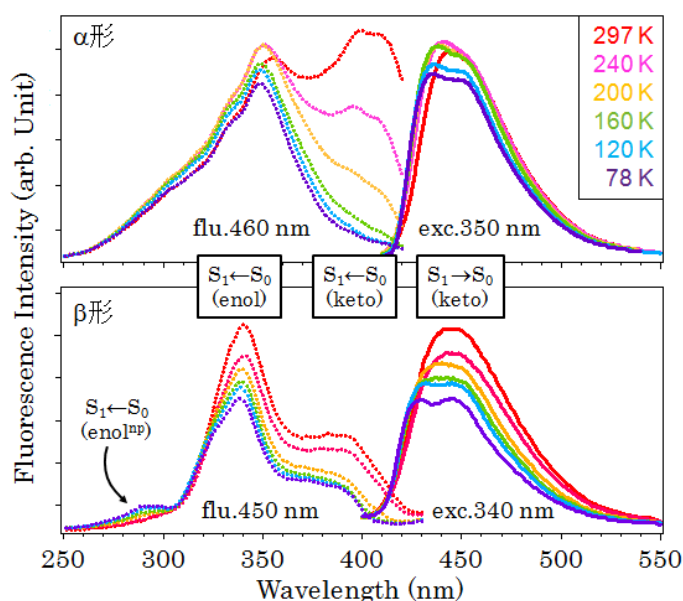


Fig.2 HPBI 結晶の蛍光スペクトル(上: α 形, 下: β 形)

中では観測されない結晶に特有のものである。

β 形の FE スペクトルにのみ、290 nm 付近に新たな吸収ピークが観測された。この 290 nm の吸収強度は照射時間とともに増加し、2 分後に一定強度となった。一方、enol 型と keto 型の FE スペクトルは照射時間に対し依存性を示さなかった。 β 形を 290 nm で励起した際の蛍光スペクトルには 320 – 400 nm 領域と 400 – 550 nm 領域にピークを持つ二重蛍光が観測されている。各ピークは、それぞれ enol 型及び keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に帰属される。この二重蛍光は、 α 形の enol 型の励起では観測されなかった。 β 形にのみ観測される 290 nm のピークを、ベンズイミダゾール(BI) 環とヒドロキシフェニル(HP) 環を繋ぐ C–C 結合を回転軸として捻れた非平面構造の enol 型 (enol^{np}) の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。その根拠は以下の 4 点である。(i) 290 nm のピーク強度は keto 型の $S_1 - S_0$ 遷移と関係があり、この enol 型の異性体が主に keto 型から生成する。(ii) 290 nm の励起により、enol 型から keto 型への ESIPT に起因する二重蛍光が観測される。(iii) HP と BI が捻れることにより π 共役が切断され、enol 型よりもブルーシフトを起こす。(iv) HP と BI のねじれ角に対する enol 型の $S_1 - S_0$ 遷移波長を量子化学計算によって求めたところ、ねじれ角が大きくなるにつれ、吸収波長がブルーシフトする。

keto 型からの蛍光量子収率 (ϕ_f) に α 形と β 形とで顕著な違いが見られた。350 nm 励起における ϕ_f の値は、室温において α 形が 0.53 であるのに対し、 β 形は ≤ 0.23 であり、 β 形の方がかなり低い値を示す。しかし、77K においては α 形と β 形の ϕ_f はそれぞれ 0.67, ≤ 0.53 に増加した。77K において ϕ_f が増大する原因として、keto 型の S_1 状態から生じる分子内電荷移動状態 (ICT) を経由して基底状態に内部転換する無輻射過程が抑制されるためと考える。温度低下に伴う蛍光量子収率の増大は、 α 形より β 形の方が顕著である。この結果は、 S_1 -keto と S_1 -ICT 間のポテンシャル障壁が α 形に比べて β 形の方が低いことを示している。

以上の結果から α 形、 β 形の光励起に伴う主要なプロセスをそれぞれ Fig.3 のエネルギーダイアグラムにまとめた。結晶のパッキングの違いが HPBI の構造とダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

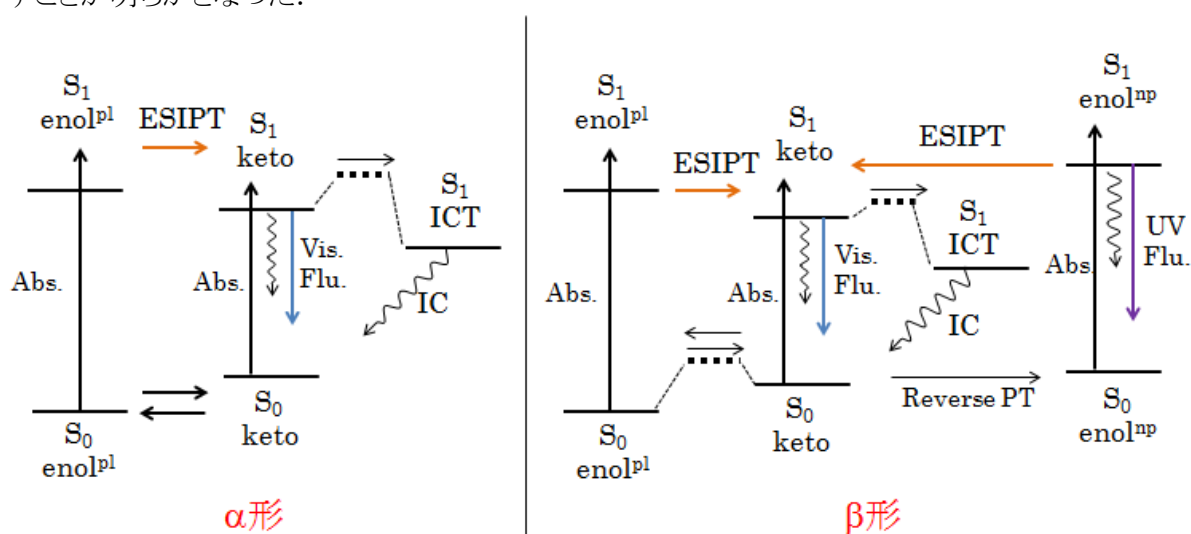


Fig.3 HPBI 結晶のエネルギーダイアグラム(左： α 形，右： β 形)