

## 1A01

新規合成ナフトフラン類の超音速ジェットレーザー分光とその分光学的性質

(京都大学、分子科学研究所\*)

○馬場正昭, 国重沙知, 山中孝弥\*,  
村上 慧, 依光英樹, 大須賀篤弘

### Supersonic Jet Laser Spectroscopy and Spectroscopic Properties of Newly Synthesized Naphthofurans

(Kyoto Univ., Institute for Molecular Science\*) ○Masaaki Baba, Sachi Kunishige,  
Takaya Yamanaka\*, Kei Murakami, Hideki Yorimitsu, Atsuhiko Osuka

#### 【序論】

クロスカップリングによる有機合成法の飛躍的な発展により、最近になってナフトフラン骨格をもつ種々の化合物が合成できるようになった。その分光学的な性質はとても興味深く、吸収帯および発光帯の波長分布、けい光寿命およびけい光量子収率が置換基によって大きく変化することがわかった。その多様性を見ると、今後有機ELなどの発光体あるいは光学素子として広く応用される可能性を感じる。

その電子励起状態の性質を詳細に解明する目的で、いくつかの典型的な分子について、超音速ジェット中でのけい光励起スペクトルと単一振電準位でのけい光寿命を測定した。その結果を量子化学理論計算の結果と比較しながら、特に電子励起状態のエネルギー構造と分光学的性質との関連について総括的に議論する。

#### 【実験】

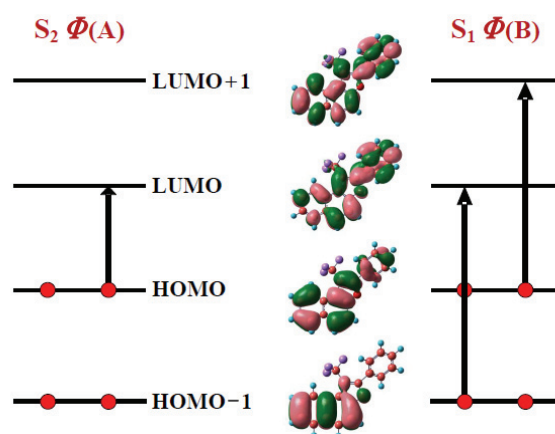
合成した固体試料をステンレス製の容器の中で約150°Cに加熱し、その蒸気  $w$  を He ガスと混合してパルスノズルから噴出し、超音速ジェットを生成した。それと垂直にナノ秒パルス色素レーザー ( $\text{Lambda Physik LPD3000}$ ,  $\Delta E=0.1 \text{ cm}^{-1}$ ) の光を交差させ、励起分子からのけい光をレンズで集光して光電子増倍管で検出した。ボックスカー積分器でけい光強度の信号を出力し、レーザー光波長によるその変化をけい光励起スペクトルとして記録した。けい光寿命は、レーザー光の波長を特定の振電バンドの遷移波長に固定したままけい光強度の時間変化をストレージオシロスコープで記録し、単一指数関数による最少二乗フィットで決定した。

#### 【結果と考察】

新規に合成されたナフトフラン類の吸収および分散けい光スペクトルは、文献[1]にライブラリとしてまとめて報告されている。ほとんどの分子で、吸収と発光のピーク波長が大きく異なる、いわゆるストークスシフトが見られ、何らかの構造変化

やダイナミクスが示唆されていたが、たとえば、超音速ジェット中の2-フェニル-3-トリフロロメチルナフトフラン (2NAP02) の  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の0-0バンドの回転線形を観測すると、光励起による構造変化は小さく、さらに  $S_1$  状態が HOMO  $\rightarrow$  LUMO の電子励起配置 ( $\Phi(A)$ ) ではないことが判明した。図 I は、Gaussian09 プログラムを用いて計算した  $\pi$  軌道を表したものである。

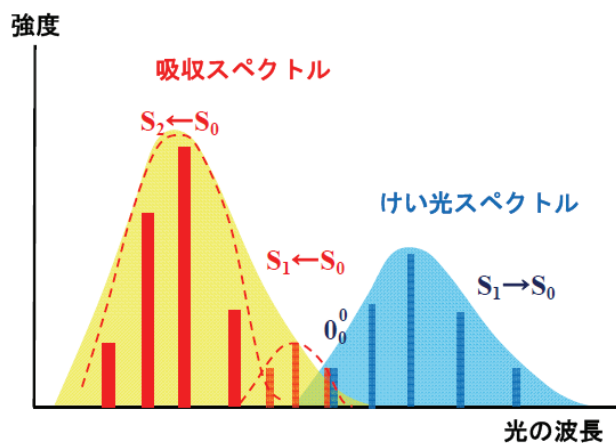
図 I. 2NAP02の $\pi$ 軌道



HOMO  $\rightarrow$  LUMO 遷移の強度は非常に大きくて遷移モーメントは分子の長軸方向 ( $a$ ) であるのに対し、HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO および HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 ( $\Phi(B)$ ) は遷移が弱く、遷移モーメントは分子の短軸方向 ( $b$ ) である。これらは第2励起状態の配置であるが、2つの状態の間には強い相互作用が働き、1つのエネルギー準位が低くなって  $\Phi(A)$  と同じくらいになる。したがって、ほとんどの芳香族炭化水素には近接する2つの電子励起状態が存在し、そのうちどちらが  $S_1$  状態になるかで分光学的な性質が大きく異なる。

ナフトフラン類のほとんどで  $\Phi(B)$  が  $S_1$  状態になっていて、そのときの吸収およびけい光スペクトルを模式的に示したのが図 II である。長波長側に  $\Phi(B)$  の弱い吸収帯、短波長側に  $\Phi(A)$  の強い吸収帯があるのだが、溶液中ではスペクトルがブロードになるので、吸収ピーク波長は  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の0-0バンドよりかなり短波長側へ

図 II. ナフトフラン類の吸収およびけい光スペクトル



シフトする。また、エネルギー緩和が速いので、発光は  $S_1$  状態のゼロ振動準位から起こり (Kasha 則)、多くの振電バンドが集まる長波長側にけい光ピークが見られる。これが、溶液中のナフトフラン類で見られた大きなストークスシフトの原因であると考えられるが、この  $\Phi(B)$  の  $S_1$  状態と  $\Phi(A)$  の  $S_2$  状態は、超音速ジェット中のけい光励起スペクトルで明確に観測することができた。ただし、その相対的なエネルギーの違いは分子に大きく依存しており、さらに詳細な検討を進めていきたい。

[1] Y. Ookubo, A. Wakamiya, H. Yorimitsu, and A. Osuka, Chemistry Eur. J. **18**, 12690 (2012).