

結晶多形を選別した N-(5-methylsalicylidene)aniline の電子スペクトル — 結晶構造と分子構造の違いが無輻射遷移過程に与える影響

(九大院・理¹, 広大院・教育²) ○中川原 友弥¹, 古川 一輝¹, 網本 貴一², 関谷 博¹

Polymorphs-selected electronic spectroscopy of N-(5-methylsalicylidene)aniline : Effects of differences in the crystal and molecular structures on the nonradiative processes

(Kyushu Univ.¹, Hiroshima Univ.²), T. Nakagawara¹, K. Furukawa¹, K. Amimoto², H. Sekiya¹

【序論】分子構造の変化が容易な有機分子の結晶を光励起した後の分子構造変化が分子間相互作用によって妨げられる場合には、結晶に特有な分子の挙動が観測されることが期待される。結晶状態で励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT)が生じる N-(5-methylsalicylidene) aniline (5-MSA) には2つの結晶多形が存在し、これらの結晶多形における 5-MSA の分子構造は著しく異なる。 α 形結晶中の 5-MSA のサリチリデン環とアニリン環は平面構造を取るが、 β 形結晶中で 5-MSA は非平面構造を取る (Fig.2)。本研究では α 形結晶と β 形結晶を選別した蛍光分光を行い、結晶多形における分子間相互作用の違いが励起状態ダイナミクスに及ぼす影響について調査を行った。

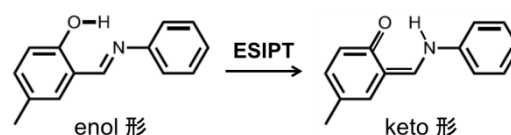


Fig.1 5-MSA の ESIPT

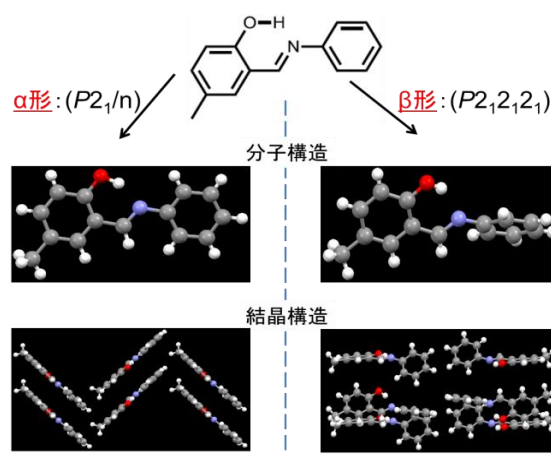


Fig.2 5-MSA の分子構造と結晶構造

【実験】5-MSA の α 形結晶と β 形結晶の蛍光励起 (FE) スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率(ϕ_T)、および蛍光寿命の測定を行った。

【結果・考察】Fig.3 に α 形と β 形の FE スペクトル、蛍光スペクトルの温度変化を示す。 β 形では FE スペクトルに2つのピーク (400 nm, 470 nm) が、蛍光スペクトルには励起波長から著しくレッドシフトしたピークが 550 nm に観測されている。蛍光スペクトルのピークは enol 型の ESIPT によって生成した keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に、FE スペクトルの2つのピークはそれぞれ enol 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移と keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。5-MSA の keto 型の吸収スペクトルは溶液中では観測されない。5-MSA 結晶において keto 型の吸収スペクトルが観測されたことは、分子間相互作用によって S_0 -keto 状態が安定化されていることを示唆している。

α 形のスペクトル中の各ピークの帰属は β 形のスペクトルと比較して行った。 α 形の enol 型の吸収スペクトルには 2 つのピーク (420 nm, 470 nm) が観測されている。これらのピークはエキシトン相互作用により 2 重分裂した状態への遷移による。分裂した 2 つのピークのどちらを励起しても同様な蛍光スペクトルが観測されたことから、エキシトン分裂した状態に励起すると ESIPT により同じ S_1 -keto 状態が生成することが示唆された。

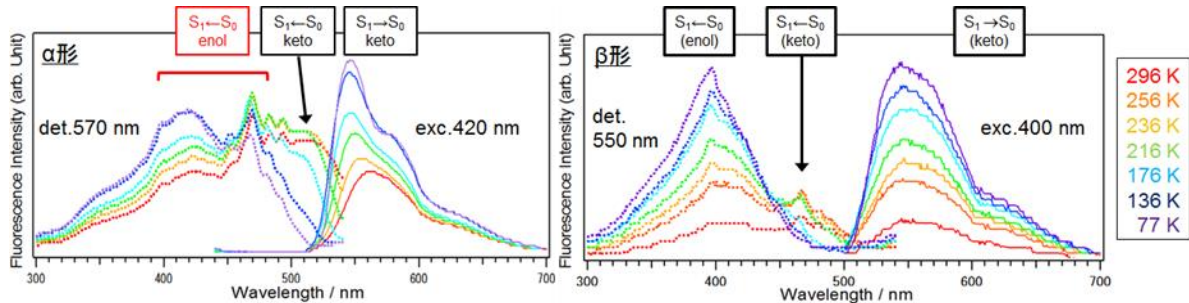


Fig.3 5-MSA 結晶の FE スペクトル, 蛍光スペクトルの温度変化 (左: α 形, 右: β 形)

蛍光量子収率 (ϕ_T) の値は α 形と β 形では著しく異なる。350 nm 励起における室温の ϕ_T 値は、 α 形が 0.18 であるのに対し、 β 形は 0.03 である。また、それぞれの多形において enol 型を励起した場合と keto 型を励起した場合で ϕ_T 値が殆ど一致した。これらの結果は、 α 形、 β 形ともに ESIPT が S_1 -enol 状態から S_0 -enol 状態への失活過程と比べて非常に速いため、 ϕ_T 値の結晶多形による違いは S_1 -keto 状態の無輻射遷移速度の違いによって支配されることを示している。

室温における ϕ_T 値と蛍光寿命 (τ) の値 から、 S_1 -keto 状態の無輻射遷移速度定数 (k_{nr}) を求めたところ、 β 形の k_{nr} 値は α 形の 6 倍であった。77 K では β 形の k_{nr} 値は α 形の 2 倍に変わる。 β 形の k_{nr} 値は 77 K からの温度上昇に伴い急に大きくなるが、 α 形の k_{nr} 値の増加は緩やかであることが分かった。また、室温における 5-MSA の n-ヘキサン溶液の ϕ_T 値は 0.01 以下である。したがって、 k_{nr} 値は、溶液 > β 形 > α 形の順に大きい。

上記の測定結果は以下のように解釈される。cis-trans 異性化反応にはサリチリデン環とアニリン環の間の C—C 結合軸周りのねじれが必要である。 α 形結晶において 5-MSA は分子面がスタックして配列しているため、 S_1 -keto 状態において cis 型から trans 型への構造変化に対してポテンシャル障壁が生じる。一方、 β 形結晶はねじれた構造をしており、小さな構造変化で cis-trans 異性化することができるので、ポテンシャル障壁が低い。溶液中では分子間相互作用が小さいために分子は自由に構造変化を起こすことができる。したがって、 S_1 -keto 状態の β 形の無輻射遷移が α 形より著しく速い原因は、cis-trans 異性化障壁が低いと考えられる。 α 形結晶の光励起に伴う主要なプロセスを Fig.4 にまとめる。本研究から、結晶構造と分子構造の違いが、5-MSA の構造変化とダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

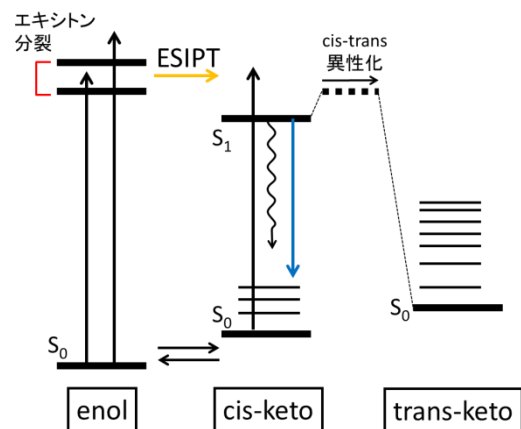


Fig.4 α 形結晶中の 5-MSA のエネルギーダイアグラム