

アセトニトリルの固相/固相相転移に伴う環境変化の蛍光プローブ

(九大院理¹, 愛知教育大², 千葉工大工³, 北大電子研⁴)○古川一輝¹, 日野和之², 山本典史³, 中林孝和⁴, 太田信廣⁴, 関谷博¹

Fluorescence probe of a change in the environment with a solid/solid phase transition of acetonitrile

(Kyushu Univ.¹, Aichi of Edu.², Chiba Inst. of Tech.³, Hokkaido Univ.⁴)○Kazuki Furukawa¹, Kazuyuki Hino², Norifumi Yamamoto³, Takakazu Nakabayashi⁴, Nobuhiro Ohta⁴, Hiroshi Sekiya¹

【序】固体中では励起された分子の周囲の分子の再配向が阻害されるため、溶液中とは異なる励起状態ダイナミクスが生じることが期待される。アセトニトリルは 217 K において固相/固相相転移が生じる(図 1)。そこで、アセトニトリル中に 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxy-flavone (DMHF) (図 2) を蛍光プローブとしてドープレ、DMHF の蛍光スペクトルの温度変化の測定を行い、固相/固相相転移に伴う分子間相互作用の変化が、DMHF の分子内電荷移動 (ICT) や励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) にどのような影響を及ぼすかについて調査した。

【実験】キセノンランプを励起光源とし、77-295 K の温度範囲で蛍光分光を行った。また、ピコ秒時間分解測定装置を用いて寿命測定を行った。

【結果と考察】図 3 にアセトニトリル中における DMHF の蛍光スペクトルの温度変化を示す。77 K における蛍光スペクトルには、475 nm と 550 nm に CT 性の強い normal 蛍光 (N*) と tautomer 蛍光 (T*) の 2 つのピークが観測された。N* 蛍光のピークは温度が上昇するにつれて徐々にレッドシフトするが、T* 蛍光のピーク波長は殆ど変化しない。また、77-215 K の温度範囲では温度の上昇に伴って蛍光強度が低下している。しかしながら、215 K から 218 K に昇温すると低温領域で観測されていた二重蛍光が消えて、510-540 nm にピークをもつブロードなバンドが観測された。そこで、220 K において蛍光寿命を測定したところ、検出波長が 510 nm と 570 nm では異なる減

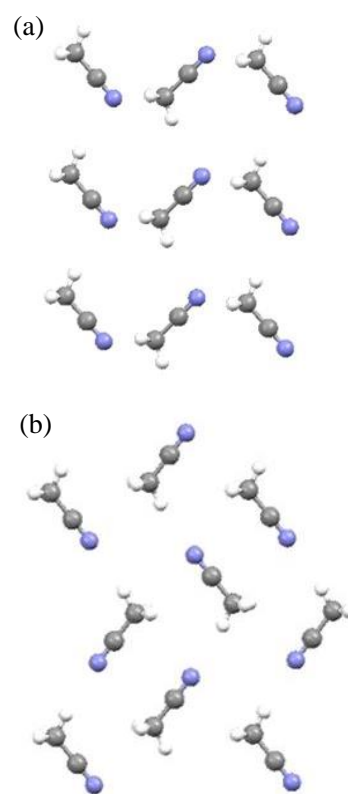


図 1. アセトニトリルの結晶構造. (a)高温相, (b) 低温相 [1].

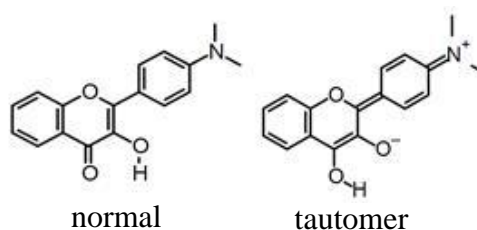


図 2. DMHF の normal 型と tautomer 型の分子構造.

衰曲線が得られた(図4). 570 nm の蛍光を検出した減衰曲線には ES IPT による立ち上がりが観測されたことから, T* 蛍光が含まれている. したがって, 218-220 K における DMHF の蛍光スペクトルにはこのバンドには N* 蛍光と T* 蛍光が重なっていると考えられる. 215 K と 218 K の N* 蛍光に着目すると, 3 K の温度範囲でスペクトルの形状が著しく変化し, ピーク位置が 20-30 nm ブルーシフトしている. また, 570 nm における寿命の温度変化は 215-218 K の間で不連続的な変化を示した. 一方, 230 K における溶液の蛍光スペクトルには, 520 nm と 570 nm に N* 蛍光と T* 蛍光の 2 つのピークが観測された.

蛍光スペクトルと蛍光寿命において観測された不連続的な温度変化は 215 K から 218 K の間に生じている. アセトニトリルの固相/固相相転移は 217 K で生じるので, DMHF の蛍光スペクトルと寿命の変化は, 相転移に伴う環境の違いを敏感に反映している.

固相/固相相転移に伴う N* 蛍光のシフトの理由として, 2 つの可能性が考えられる. (i) アセトニトリル結晶の 220 K より高温では, アセトニトリル分子は一次元的な水素結合鎖に沿った空孔拡散が生じることが示唆されている[2]. 高温相では DMHF 周囲の DMHF 分子近傍に位置するアセトニトリルの配向変化が生じて, 局所的な分子間相互作用が増大するために, N* 状態の安定化が大きくなり, 蛍光がレッドシフトする. (ii) DMHF 分子の幾何構造の変化. 高分子膜中における電場変調分光測定の結果から, DMHF の励起状態の双極子モーメント (μ) は ~15 Debye と測定された. また, 量子化学計算から, 二つの芳香環の C-C 結合及びフェニル基とジメチルアミノ基のねじれ角が増加するにつれて μ が増加することが示された. したがって, 218 K における N* 蛍光のレッドシフトは DMHF のねじれ角が増加するような構造変化が生じ, 逆に 217 K 以下ではアセトニトリルの結晶構造の変化に伴い, 励起状態においてねじれ角が小さくなるような DMHF の構造変化が起こったため, N* 蛍光のブルーシフトが生じる.

【参考文献】 [1] R. Enjalbert and J. Galy, *Acta Crysta.* **B58** (2002) 1005.

[2] Y. Suzuki, et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 13481.

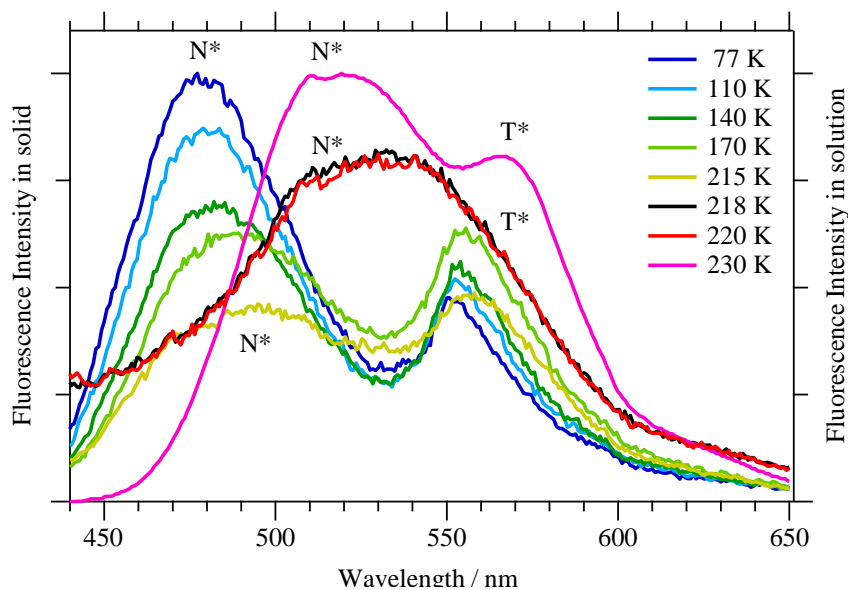


図3. 固体中(77-218 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm) と溶液中(230 K, $\lambda_{ex} = 410$ nm)における DMHF の蛍光スペクトル (1.0×10^{-5} M)

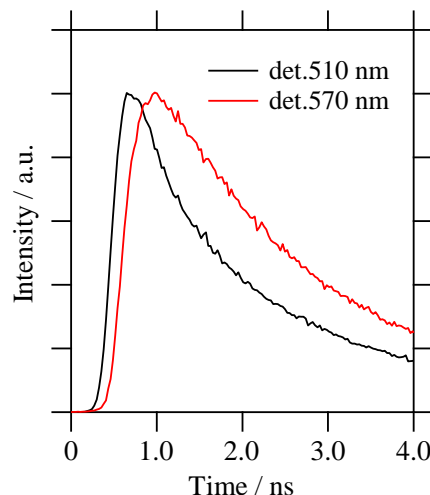


図3. 220 K におけるアセトニトリル中の DMHF の蛍光の時間減衰 ($\lambda_{ex} = 375$ nm, 3.0×10^{-6} M).