

2P056

アセトニトリルの固相相転移が溶質分子の 励起状態の安定化と分子内プロトン移動に及ぼす効果

(九大院理¹・千葉工大工²・広大院教育³)

○藤本有紀¹・古川一輝¹・山本典史²・網本貴一³・関谷博¹

Effects of solid-solid phase transition of acetonitrile crystal on the stabilization of the excited state and intramolecular proton transfer in chromophores

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

Y.Fujimoto¹, K. Furukawa¹, N. Yamamoto², K. Amimoto³, H. Sekiya¹

【緒言】アセトニトリル結晶は 217 K で固相相転移が生じ、低温相と高温相では水素結合ネットワークが著しく変わる(図 1)。したがって、アセトニトリル結晶に溶質分子をドーピングすると、固相相転移温度の前後で溶媒分子の環境が異なることを利用して、分子間相互作用が励起状態ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについて調べることができる。今回、溶質分子としてソルバトクロミズムを示す Coumarin 誘導体(Coumarin153:C153)または励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)を示す 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI) を用いた。これらをドーピングした低温アセトニトリル結晶中の励起状態ダイナミクスについて研究した。

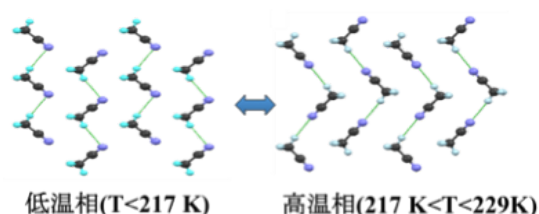


図 1 アセトニトリル結晶の低温相と高温相の構造

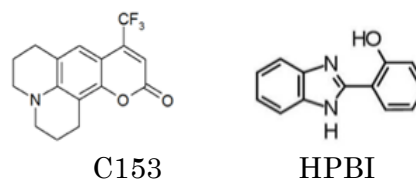


図 2 HPBI と C153 の分子構造

【実験】 C153 (5.0×10^{-7} M) または HPBI (1.0×10^{-5} M) のアセトニトリル溶液を高温相の温度領域でゆっくり冷却し、アセトニトリルを結晶化させた。さらに 77 K に冷却した後、温度を次第に上昇させて蛍光励起 (FE) スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化 (77-230 K) を測定した。

【結果・考察】 アセトニトリル溶液中とアセトニトリル結晶中の C153 の蛍光スペクトルの温度変化を図 3 に示す。アセトニトリル結晶中の 77 K (低温相) の FE スペクトルのピーク (421 nm) は 222 K (高温相) では 5 nm ブルーシフトしている。一方、77 K において蛍光スペクトルのピークは 482 nm に観測されているが、218 K では 532 nm にシフトしている。この結果は、相転移前後で C153 と周囲のアセトニトリルとの分子間相互作用が著しく変化していることを示している。低温相において、温度上昇に伴い蛍光ピークが次第にレッドシフトすること、および 218 K の蛍光スペクトルのレッドシフトが溶液中よりも大きいことから、高温

相の温度領域における C153 の $S_1(\pi\pi^*)$ 状態エネルギーの安定化には、C153 の構造緩和に加えて、C153 と溶媒分子の双極子-双極子相互作用の寄与が大きいと考えられる。アセトニトリル結晶の高温相では、格子定数が大きくなるので、C153 とアセトニトリルの平均分子間距離が長くなる。したがって、分子間相互作用は弱くなると予測される。ところが、 S_1 状態の安定化が顕著に増大している。その理由として、高温相では双極子-双極子相互作用が大きくなるような C153 の配向が可能となるためと考えられる。

図 4 にアセトニトリル溶液中とアセトニトリル結晶中の HPBI の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を示す。結晶中で観測された FE スペクトルのピークは 331-329 nm に観測されており、殆どシフトが見られない。これらのピークは enol 型の $S_1 \leftarrow S_0(\pi\pi^*)$ 遷移に帰属される。一方、低温相における蛍光スペクトルには、375 nm にピークをもつ紫外蛍光と 441-447 nm にピークをもつ可視蛍光の二重蛍光が観測されている。これらの蛍光は、それぞれ enol 型の $S_0 \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移と keto 型の $S_0 \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ 遷移による。ところが、高温相 (218-224 K) では、紫外蛍光が消失し、可視蛍光のみが観測されている。HPBI 結晶

の蛍光分光と量子化学計算から、HPBI が非平面構造を取る場合に可視蛍光が観測されることが示されている。アセトニトリル結晶の低温相では、HPBI は非平面構造をとるために励起状態プロトン移動のポテンシャル障壁が存在するが、高温相では平面構造に変わり、ポテンシャル障壁が低下することを示唆している。

本研究から、C153 の S_1 状態の双極子モーメントが大きい (13.9 D) ため、アセトニトリル結晶の固相相転移が、C153 の S_1 状態の安定化に構造緩和と周囲のアセトニトリル分子との双極子-双極子相互作用に大きな影響を及ぼすことが分かった。一方、HPBI の励起状態の電気双極子モーメントが小さい (3.21 D) ため、固相相転移が S_1 状態の安定化に及ぼす影響は小さい。しかしながら、固相相転移に伴い、HPBI の分子構造が非平面構造から平面構造に変わるために、ESIPT に顕著な影響が現れることを明らかにした。

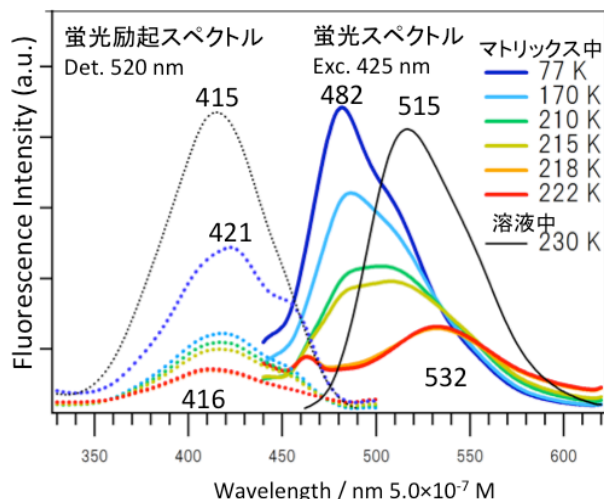


図 3 アセトニトリルマトリックス中の C153 の FE スペクトルと蛍光スペクトル

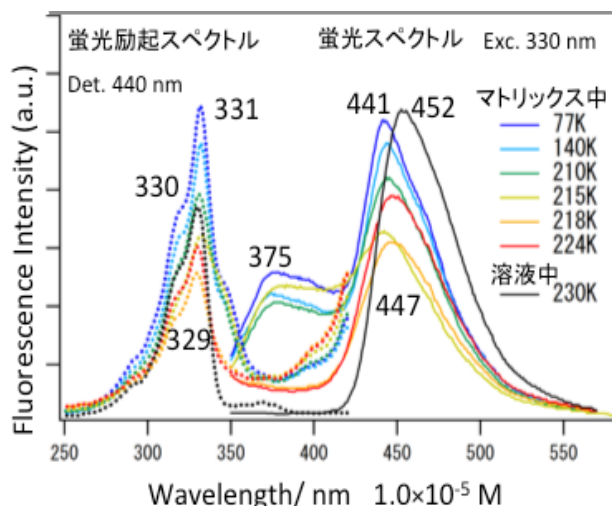


図 4 アセトニトリルマトリックス中の HPBI の FE スペクトルと蛍光スペクトル