

結晶多形を選別したサリチリデンアニリン誘導体の光異性化： 分子間相互作用が無輻射遷移に及ぼす効果

(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 photoisomerization of salicylideneaniline derivatives: Effects of intermolecular interaction on the nonradiative processes

(Kyushu Univ.¹, Hiroshima Univ.²)

○Tomoya Nakagawara¹, Kazuki Furukawa¹, Kiichi Amimoto², Hiroshi Sekiya¹

【序論】結晶中では光励起による分子構造変化が阻害されるため、溶液中とは異なる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。サリチリデンアニリン誘導体である *N*-(5-methylsalicylidene)-4-ethylaniline (MSEA) と *N*-(5-methylsalicylidene) aniline (MSA) にはそれぞれ 2 種類の結晶多形が存在することを発見した。MSEA, MSA 共に、 α 形結晶では平面型の分子がヘリングボーン配列し π -スタッキングしながら積層した構造をとっている。一方、 β 形結晶では非平面型の分子によって形成されたシートが積層した構造をとっている。本研究では MSEA, MSA それぞれの α 形結晶と β 形結晶を選別した蛍光分光を行い、結晶多形の分子間相互作用の違いが光異性化に及ぼす効果について調査をした。

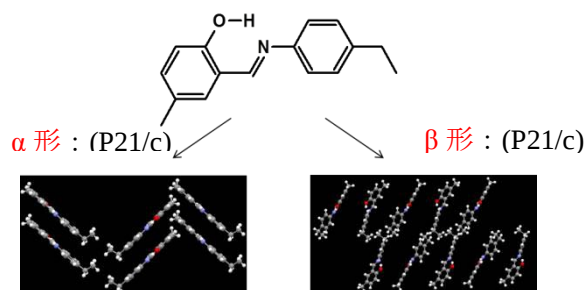


Fig.1 MSEA の分子構造と結晶構造

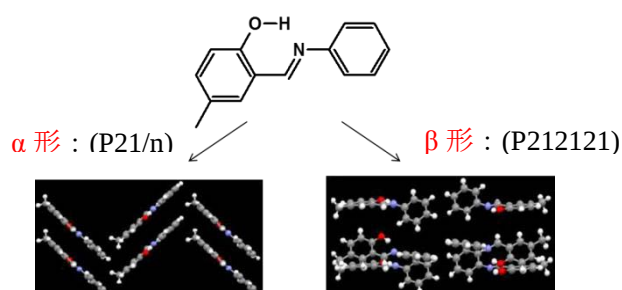


Fig.2 MSA の分子構造と結晶構造

【実験】キセノンランプを励起光源とし 77 K~296 K の温度範囲で蛍光励起スペクトル、蛍光励起 (FE) スペクトルの測定を行った。また、絶対 PL 量子収率測定装置を用いて蛍光量子収率 (ϕ) を、ピコ秒蛍光寿命測定装置を用いて蛍光寿命 (τ) を測定した。

【結果・考察】MSEA の α 形結晶と β 形結晶の FE スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を Fig.3 に示す。 α 形結晶の FE スペクトルには二つのピーク (380 nm, 490 nm)、蛍光スペクトルには励起波長からレッドシフトしたピークが 530 nm に観測されている。レッドシフトが著しく大きいことから、蛍光スペクトルのピークは enol 型分子の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) によって生じ

る cis-keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移に帰属した. FE スペクトルの二つのピークは, 短波長側が enol 型, 短波長側が cis-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た場合も類似した蛍光スペクトルが得られた. 温度の低下に伴い enol 型の吸収ピーク強度が増加し, cis-keto 型の吸収ピーク強度が低下している. この結果は, 基底状態において enol 型と cis-keto 型は熱平衡の状態で存在していることを示している. β 形結晶の蛍光スペクトルは α 形結晶と類似しているが, FE スペクトルに cis-keto 型の吸収ピークは観測されない.

MSEA の蛍光量子収率 (ϕ) の値は, α 形結晶と β 形結晶で大きく異なる. 400 nm 励起における α 形結晶の ϕ 値は 0.30 であるのに対し, β 形結晶の ϕ 値は 0.09 であった. また, それぞれの結晶多形において enol 型を励起したとき (励起波長 400 nm) と, cis-keto 型を励起したとき (励起波長 480 nm) の ϕ 値が実験誤差内で一致した. この結果は, 光励起後の S_1 -enol 状態の失活過程として ESIPT が支配的であることを示唆している. ϕ と蛍光寿命 (τ) の値から, S_1 -keto 状態における無輻射遷移速度定数 (k_{nr}) を求めたところ α 形結晶の k_{nr} は 0.20 ns^{-1} , β 形結晶の k_{nr} は 0.61 ns^{-1} であった. また, MSA の k_{nr} を同様にすると α 形結晶の k_{nr} は 0.31 ns^{-1} , β 形結晶の k_{nr} は 1.96 ns^{-1} であった.

S_1 -keto 状態から T_1 -keto 状態への項間交差や S_0 -keto 状態への内部転換の速度定数の多形依存性は小さいと推察される. *N*-salicylidneaniline(SA)の理論研究から, cis 形の S_1 -keto から trans 形への異性化が起こることが報告されている. SA の置換体である MSEA や MSA においても S_1 -keto 状態において cis-trans 異性化が起こると考えられる. α 形結晶においては分子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 型への構造変化が妨げられるためにポテンシャル障壁が生じる. その結果, α 型結晶の k_{nr} は β 型結晶の k_{nr} より大きい値を示す. また, MSEA と MSA の α 型結晶, β 型結晶同士を比較すると MSEA の k_{nr} が MSA の k_{nr} より大きい. これは, MSEA はアニリン環に導入されたエチル基によって, 結晶中では MSA と比べて分子が密に配列し, cis-trans 異性化反応の障壁が高くなるためと考えられる. 本研究から, 結晶構造の違いが MSEA と MSA の cis-trans 異性化反応に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった.

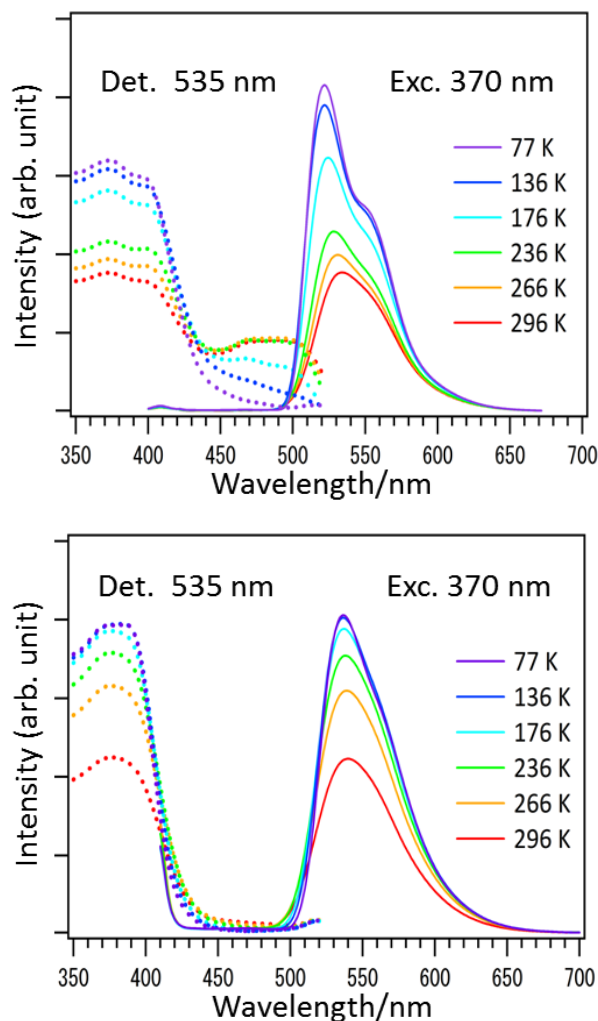


Fig.3 MSEA 結晶の FE スペクトル, 蛍光スペクトルの温度変化 (上: α 形結晶, 下: β 形結晶)