4P069

アセトニトリルの固相/固相相転移に伴う

分子間相互作用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]，東北大院薬 [4]，北大電子研 [5]）
○古川一輝 [1]，日野和之 [2]，山本典史 [3]，中林孝和 [4]，太田信廣 [5]，関谷博 [1]

Fluorescence probe of intermolecular interactions accompanying with solid/solid phase transition of acetonitrile

(Kyushu Univ.[1], Aichi Univ. of Edu.[2], Chiba Inst. of Tech.[3], Tohoku Univ.[4], Hokkaido Univ.[5])
○Kazuki Furukawa[1], Kazuyuki Hino[2], Norifumi Yamamoto[3], Takakazu Nakabayashi[4], Nobuhiro Ohta[5], Hiroshi Sekiya [1]

【序論】溶液中では溶媒分子が運動しているために，溶媒分子の分子配向について平均化された溶質分子の電子スペクトルが観測される．一方，固体中に溶質分子をドープした場合，励起された溶質分子の周囲の溶媒分子の再配向が阻害されるために，溶液中とは異なる励起状態ダイナミクスや電子スペクトルが観測されることが期待される．そこで，本研究ではアセトニトリル結晶中に 4'-*N*,*N*-dimethylamino-3-hydroxy-flavone (DMHF) (図 1)をドープして，DMHF の蛍光スペクトルの温度変化の測定を行った．図 2 に示すように，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．これを利用して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．

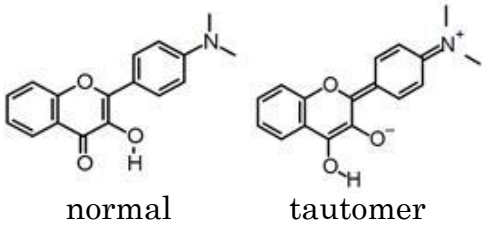

図 1. DMHF の normal 型と tautomer 型の分子構造.

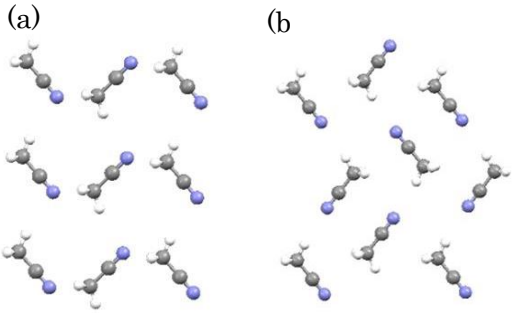

図 2. アセトニトリルの結晶構造.
(a)高温相，(b) 低温相 [1].

【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．

【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．230 K における溶液の蛍光スペクトルには，520 nm と 570 nm に normal（N*）蛍光と tautomer（T*）蛍光の 2 つのピークが観測された．77 K における蛍光スペクトルには，470 nm と 550 nm に CT 性の強い N*蛍光と T*蛍光の 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, 530 nm を中心にブロードなバンドが観測された. 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 ~30 nm レッドシフトしている.

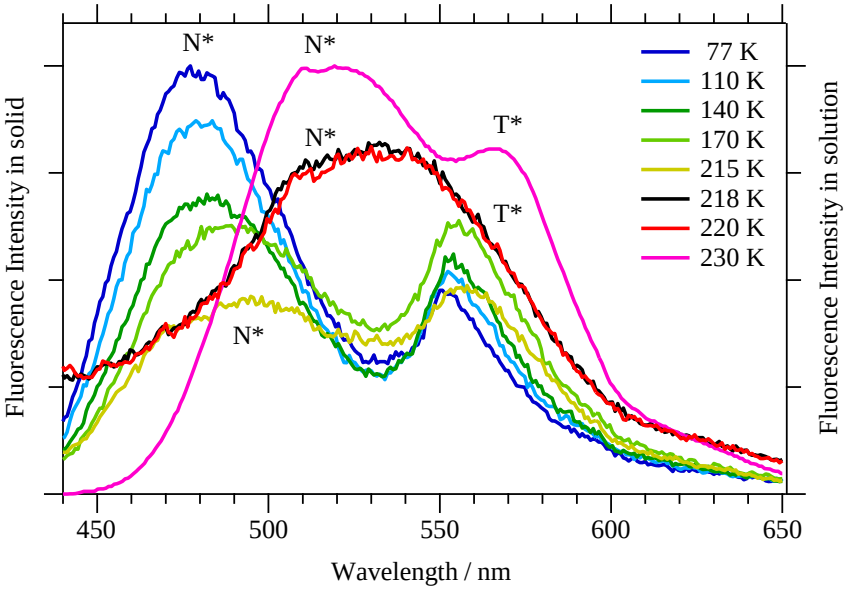

図 3. 固体中(77–218 K, λ_{ex} = 410 nm) と溶液中(230 K, λ_{ex} = 410 nm)における DMHF の蛍光スペクトル (1.0 x 10^{-5} M)

図 4 に蛍光励起スペクトルを示す. 215 K から 218 K の間に蛍光ピークがレッドシフトしたのに対して，Normal 構造由来の吸収ピークは~10 nm のブルーシフトを示した. 蛍光スペクトル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.

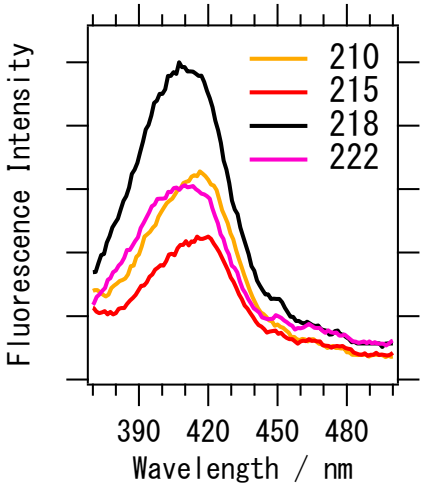

図 4. 固体中(210–222 K, λ_{det} = 560 nm)における DMHF の蛍光励起スペクトル

高温相における N*状態の安定化には，N*状態の構造緩和に加えて，N*状態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, DMHF 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， N*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 DMHF の配向が可能となるためと考えられる. 高分子膜中における電場変調分光測定の結果から，DMHF の S_1 状態の双極子モーメント(μ)は～15 Debye と測定された. S_1 状態の双極子モーメントが 13.9 Debye と見積もれらている Coumarin153 をアセトニトリル結晶中にドープした場合においても，高温相において S_1 状態が安定化する結果が得られている.

以上の結果から，アセトニトリル結晶の固相相転移に伴う DMHF の構造緩和と周囲のアセトニトリル分子との双極子–双極子相互作用が変化することで, 励起状態において双極子モーメントが大きい DMHF の N*状態の安定化に大きな影響を及ぼすことが分かった.

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