

アセトニトリル結晶中における

4'-*N,N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone の励起状態ダイナミクス(日大文理¹, 千葉工大・工², 愛知教育大³, 九大院理⁴)○古川 一輝¹, 山本 典史², 日野 和之³, 関谷 博⁴Excited-state dynamics of 4'-*N,N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone doped in acetonitrile crystals(Nihon Univ.¹, Chiba Inst. of Tech.², Aichi Univ. of Edu.³, Kyushu Univ.⁴)K. Furukawa¹, N. Yamamoto², K. Hino³, H. Sekiya⁴

【序論】固相中では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が生じ、これに伴って、特異な電子スペクトルが観測されることが期待される。

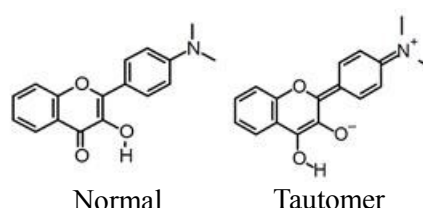
4'-*N,N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF, 図1)は、dimethylamino 基や phenyl 部位をもつ flexible な構造をもつ。そのため、これらの部位のねじれ運動が

励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)や緩和ダイナミクスに影響を及ぼすと考えられる。本研究では、217 K で固相/固相相転移が生じるアセトニトリル結晶中に DMHF をドーピングして、相転移に伴う分子間相互作用の変化が DMHF の励起状態ダイナミクスに及ぼす影響を調査した。

【実験】キセノンランプを励起光源とし、クライオスタットを用いて 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はダイオードレーザー(浜松 PLP-10-040, 402 nm)を励起光源とし、分光器(浜松 C11119)を通したのち、ストリークカメラ(浜松 C10627)で検出して行った。

【結果と考察】図2にアセトニトリル中の DMHF の蛍光スペクトルの温度変化を示す。アセトニトリル溶液中における蛍光スペクトルには、Normal 蛍光(N*)と Tautomer 蛍光(T*)によるピークが、それぞれ 520 nm と 570 nm に観測された。

77 K におけるアセトニトリル固相中の DMHF の蛍光スペクトルには、N* 蛍光(475 nm)と T* 蛍光(555 nm)に帰属される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。210–218 K の間で、蛍光スペクトルの形状が著しく変化し、218 K では 540 nm を中心としたブロードな蛍光スペクトルが観測された。アセトニトリルの固相/固相相転



Normal Tautomer
図1. DMHF の Normal 体と Tautomer 体の分子構造

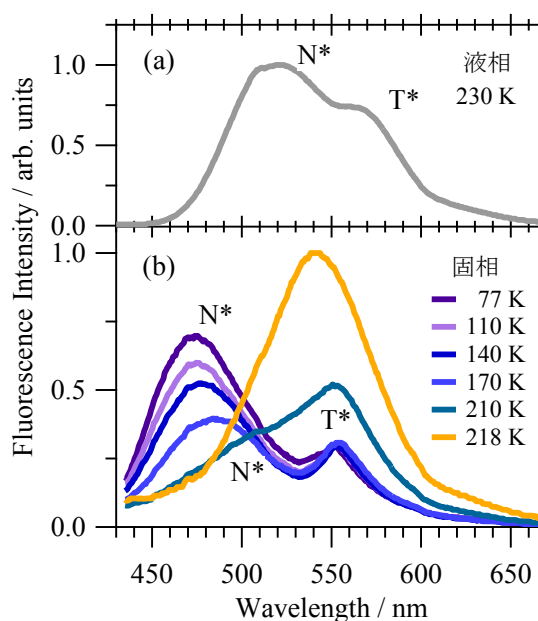


図2. 400 nm で励起した(a)溶液中(230 K)と(b)固体中(77–218 K)における DMHF の蛍光スペクトル (1.0×10^{-5} M).

移は 217 K で生じることから、蛍光スペクトルのシフトと形状の変化は、低温相 (<217K) から高温相 (>217K) への固相/固相相転移に伴う環境の違いを反映している。

図 3a および b に 77 K と 200 K における DMHF の時間分解蛍光スペクトルを示す。77 K では、 $t = 3$ ns において、T* 蛍光のピークが観測されている。時間発展に伴い、N* 蛍光がレッドシフトするのに対して、T* 蛍光は殆どシフトしない。温度上昇に伴い、N* 蛍光のレッドシフトと T* 蛍光の強度増大が促進されている。固相においては、DMHF 分子の周囲のアセトニトリルの配向変化ができないため、N* 蛍光のレッドシフトは Normal 体の構造緩和に起因する。時間分解蛍光スペクトルと蛍光寿命曲線の解析より、光励起後に N* 蛍光の構造緩和と N* 体から T* 体への ESIPT が競争的に起こる事が示唆された。

図 3c に 220 K における時間分解蛍光スペクトルを示す。N* 蛍光が時間発展に伴い、3 ns までに 470 nm から 530 nm までレッドシフトする。一方、T* 蛍光の明瞭なピークは観測されない。従って、定常光励起の蛍光スペクトルで観測されたブロードな発光は、N* 蛍光に帰属され T* 蛍光が存在するとしてもその寄与は小さい。220 K のアセトニトリル固相中とアセトニトリル溶液中の DMHF の N* 蛍光のピーク波長を比較すると、高温相中の N* 蛍光は液相よりもレッドシフトが大きい。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。従って、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。高分子膜中における電場変調分光の結果から、Normal 体の S_1 状態の双極子モーメント(μ)は~17 Debye と見積もられた[1]。このことから、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ことを示している。2次元 NMR より、高温相においてアセトニトリルは 76° の配向変化が起こると報告されている[2]。以上のことから、高温相では DMHF 近傍のアセトニトリルの配向変化によって N* 状態が著しく安定化し、ESIPT が抑制されたと考えられる。

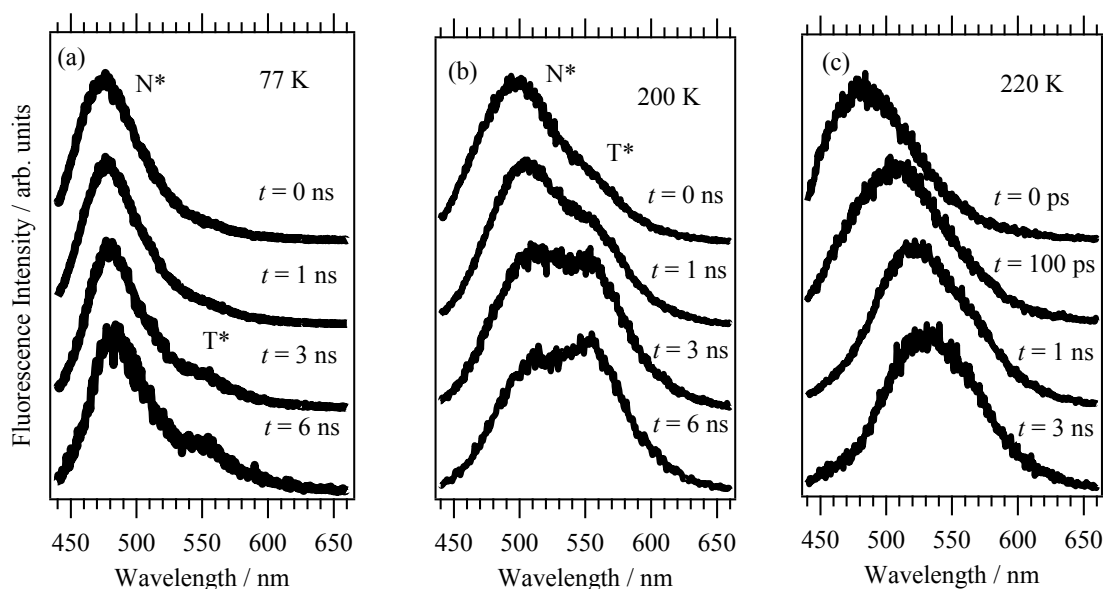


図 3. 402 nm で励起した(a)77 K, (b)200 K および (c)220 K におけるアセトニトリル結晶中の DMHF の時間分解蛍光スペクトル。

[1] K. Furukawa et al., *J. Phys. Chem. A*, **119**, 9599 (2015).

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