九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Spectroscopic study of intramolecular proton transfer in organic molecules in solid state

古川, 一輝

https://hdl.handle.net/2324/1654650

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

KYUSHU UNIVERSITY

（様式３）

氏　　名　：古川　一輝

１．　論 文 名　：Spectroscopic study of intramolecular proton transfer in organic molecules in solid state

（固相における有機分子の分子内プロトン移動に関する分光研究）

区　　分　：　甲

論 文 内 容 の 要 旨

柔らかな分子の光異性化反応においては，反応の前後で分子構造の大きな変化を伴うケースが多い．従って，柔らかな分子（溶質分子）を固体中にドープした系における光異性化反応は，気相や液相とは異なり，分子間相互作用の強い影響を受けると考えられる．溶質分子の電子スペクトルを測定し，これを解析することで，分子間相互作用が溶質分子の電子状態や異性化反応障壁など反応を決めている因子にどのような影響を及ぼすかについて有力な情報を得られると期待される．

本研究においては，固相における有機分子の励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)に着目した．ESIPT は化学，物理における重要な反応素過程である．今回測定対象とした 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI)と 4′-*N*,*N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF)は，基底状態で Normal 体（Enol 形）が安定であるが，光励起すると ESIPT によって Tautomer 体（Keto 形）が生成し，Normal 体と Tautomer 体の両方の励起状態からの蛍光 （二重蛍光）が観測される．Normal 体と Tautomer 体の蛍光強度比と蛍光スペクトルの波長には周囲の分子環境が敏感に反映される．このような ESIPT が起こる分子の電子スペクトルの特徴を利用すると，分子間相互作用が ESIPT にどのような影響を及ぼすかについて詳細な知見が得られる．

有機分子の ESIPT の生体分子の環境プローブや有機発光素子への応用が行われている．従って，固相における有機分子の ESIPT の研究は重要であるが，報告例は限られている．その理由として，固相に溶質分子をドープした場合，溶質分子の環境が不均一であるため，データの解析と溶質分子の環境を考慮した量子化学が困難なことが上げられる．そのため，ESIPT に限らず，気相や溶液と比べて固相の励起状態ダイナミクスの報告例は極めて少ない．

本研究においては，分子間相互作用を調査する上で重要な物理量である分子分極率(α)や電気双極子モーメント(μ)についての情報を得た後，電子スペクトルの測定と量子化学計算を行い，分子間相互作用が ESIPT ポテンシャルエネルギー曲面にどのような影響を及ぼすかどうかについて研究を行った．さらに，外部電場による ESIPT の制御を試みた．

第１章では，本研究の研究背景と研究目的，概要について記載した．

第２章では，HPBI をポリメタクリル酸メチル(PMMA)膜中にドープして電場変調分光を行い，外部電場印加に伴う Enol 形の吸収スペクトルと Keto 形の蛍光スペクトルの変化から S_0 および S_1 状態のμとαの変化量$\Delta\mu$および$\Delta\alpha$を求めた．また，量子化学計算を併用し，プロトン移動によるサイクリックな反応過程に関わる分子の安定構造だけでなく，反応座標に沿ったポテンシャル曲線を決定し分子の幾何構造及びμとαがどのように変化するかについて調査した．電場変調分光と量子化学計

算との比較から，Keto 形はベンズイミダゾール環とヒドロキシフェニル環がねじれた構造から発光していることを明らかにした．

第３章では，DMHF を固相/固相相転移が生じるアセトニトリル中にドープして蛍光スペクトルと時間分解蛍光スペクトル，蛍光減衰曲線の温度変化を測定した．相転移前後で蛍光スペクトルの著しい変化を観測した．時間分解分光より，低温相では構造緩和によって Normal 蛍光が徐々にレッドシフトするのに対して，Normal 蛍光に対する Tautomer 蛍光の強度比が減少することが明らかとなった．昇温に伴う格子定数の増大によって，構造緩和が促進され N 蛍光のレッドシフトは大きくなり，ESIPT の反応障壁の低下に伴い Tautomer 蛍光の蛍光強度が増大することが示唆された．一方，高温相では ESIPT が抑制され，時間発展に伴って Normal 蛍光の著しいレッドシフトが観測された．高温相における Normal 体の発光波長は溶液相よりも長波長シフトを示したことから，励起状態の著しい安定化は DMHF 周囲のアセトニトリルの配向変化による双極子−双極子相互作用の増大に起因すると結論された．

第４章では，PMMA 膜中に DMHF をドープして電場変調分光と外部電場が印加されていない場合と印加された場合の蛍光減衰曲線の測定を行い，分子構造の変化や外部電場効果が DMHF の ESIPT にどのような影響を及ぼすかについて調査を行った．電場変調分光によって Normal 体の S_1 状態の CT 性が大きいことを示唆された．蛍光スペクトルには，Normal 体と Tautomer 体由来の二重蛍光が観測され，外部電場によって，Normal 蛍光が増加し，Tautomer 蛍光が減少することが明らかとなった．蛍光減衰曲線に対する外部電場効果を測定した結果，電場印加によって N 体の光励起状態から N 体の発光状態の生成効率が増加するのに対して，Tautomer 体の発光状態の生成効率が減少することが示され，外部電場によって ESIPT が抑制されることを初めて明らかにした．

第５章では，本研究で行われた内容から，固体中における分子間相互作用と ESIPT ポテンシャルの特徴について，HPBI と DMHF の分光測定と量子化学計算の結果を基に議論を行った．