

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）

(様式 6 - 2)

氏 名	古川 一輝			
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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	関谷 博
	副 査	九州大学	教授	中野晴之
	副 査	九州大学	教授	寺寄 亨
	副 査	国立交通大学	教授	太田信廣

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)は、生体内や溶液内における最も基礎的な化学反応の一つである。Normal 体(Enol 形)を光励起すると、ESIPT が生じて Tautomer 体が生成され、周囲の環境を反映して、2 つの互変異性体から幅広い波長領域に発光を生じる。この発光特性から、近年発光素子として ESIPT を利用した有機分子の開発が盛んに行われている。固体中に溶質分子をドープした場合、励起された分子の周囲の溶媒分子の再配向が阻害されるため、分子構造が容易に誘起される柔らかな分子を固体中にドープして分光測定を行うことで、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。このため、固体中における柔らかな有機分子の ESIPT を研究することで分子間相互作用が分子構造や励起状態ダイナミクスに及ぼす効果を解明することは、固体材料を開発する上でも重要である。しかしながら、分子環境が不均一であるため、量子化学計算との比較が容易ではなく、分子間相互作用が固体中における分子構造と励起状態ダイナミクスに及ぼす影響についての報告例は限られている。また、分子間相互作用がダイナミクスに及ぼす影響を理解するためには、分子分極率(α)や電気双極子モーメント(μ)に基礎的な物理量を決定することも重要である。そこで、本研究では柔らかな部位をもち、ESIPT が生じる分子である 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole (HPBI)と 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF)着目し、これらの分子の α や μ 、固体中における ESIPT ポテンシャルについて、分光測定と量子化学計算によって研究を行った。

HPPBI 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エノール形の吸収スペクトルとケト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 の変化量である $\Delta\mu$ 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、ケト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。

DMHF の ESIPT については、二つの異なる固相系の研究が行われた。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の測定を行った。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(N)蛍光が徐々にレッドシフトするのに対して、N 蛍光に対する Tautomer(T)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 T 蛍光の蛍光度は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、時間経過に伴う N 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 N 体の発光波長は溶液相よりも長波長シフトを示し、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。

さらに、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 N 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、N 体と T 体由来の二重蛍光が観測され、外部電場によって、N 蛍光が増加し、T 蛍光が減少することを発見した。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、T 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。

上記の研究成果は、固相における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詳細な情報を与えており、分子科学に寄与するものである。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。