

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350011

研究課題名(和文) 強い分子間相互作用により束縛された光異性化分子の特異な構造とダイナミクス

研究課題名(英文) Specific structures and photoisomerization dynamics under strong intermolecular interactions

研究代表者

関谷 博 (SEKIYA HIROSHI)

九州大学・大学院理学研究院・教授

研究者番号：90154658

研究成果の概要(和文): 3-hydroxyflavone 誘導体と 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の結晶および 7-hydroxyquinoline 低温ガラスマトリックスの電子・振動分光を行い、これらの系のプロトン移動、電荷移動などの光異性化反応ダイナミクスについて調査し、固体状態におけるダイナミクスが孤立状態と著しく異なることを示した。

研究成果の概要(英文): Electronic and vibrational spectroscopy has been applied to crystalline 3-hydroxyflavone derivatives and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole, and 7-hydroxyquinoline in a low-temperature glass matrix. We have found that photoisomerization dynamics such as proton-transfer and charge-transfer in these molecular systems in the solid state are very different from that in the isolated states.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：化学・物理化学

キーワード：光異性化、電荷移動、プロトン移動、水素結合、結晶、分子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

フレキシブルな分子は、強い分子間相互作用の存在化では、孤立状態と著しく異なる構造をとると予測される。電子構造の変化に伴い幾何構造の変化が生じるため、結晶状態においては、気相や液相とは著しく異なる光異性化反応が生じると予測される。本研究では、結晶状態や低温マトリックス状態におけるプロトン移動や電荷移動がダイナミクスについて調査することにより、結晶状態に特異的な反応が発見されることが期待される。

2. 研究の目的

分子性結晶やマトリックスなど強い分子間相互作用の存在化における分子の幾何構造と電子構造の変化が生じることが予測される分子を対象として、結晶状態のプロトン移動・電荷移動ダイナミクスについて調査を行い、結晶状態に特異なダイナミクスを発見し、そのメカニズムの解明を目指した。

3. 研究の方法

3-hydroxyflavone の誘導体である 2-(2'-hydroxyl-phenyl)benzimidazole (HPBI) を合成した後、単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行った。3-hydroxyflavone 誘導体の蛍

光励起スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化を行った。HPBI 結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化および赤外スペクトルの測定を行った。7-hydroxyquinoline (7HQ) の場合は、2-methyltetrahydrofuran ガラスマトリックス中において吸収スペクトル、蛍光励起スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定を行った。また、分子間水素結合を形成する分子については、分子構造とエネルギーについて量子化学計算を行った。

4. 研究成果

光異性化が起こる 3-hydroxyflavone 誘導体と HPBI 結晶および低温における 7HQ ガラスマトリックスの電子・振動分光を行い、励起状態および基底状態のこれらの系のプロトン移動、電荷移動などの光異性化ダイナミクスについて調査し、以下の新規な情報が得られた。

(1) 極性溶媒中において、4'-N,N-dimethylmethoxyflavone(DMMF)および 4'-N,N-diethyl-3-methoxyflavone (DEMF)は、励起波長から著しくレッドシフトしたブロードな蛍光スペクトルを示す。これらの分子の結晶における蛍光スペクトルは、極性溶媒中とは著しく異なることが分かった。また、DMMF と DEMF の蛍光スペクトルのパターンは、長波長側において顕著に異なっている(図1)。蛍光スペクトルの励起波長依存性を調査することにより、DMMF の励起状態においては3つの構造、DEMF においては2つの構造が存在し、励起エネルギーが増大すると、これらの構造間で異性化が起こることを発見した。DMMF と DEMF の違いは、メチル基とエチル基のサイズの違いと結晶におけるスタッキングの違いにより、ジエチルアミノ基のコンフォメーション変化がジメチルアミノ基に比べて起こりにくさによることを示した。

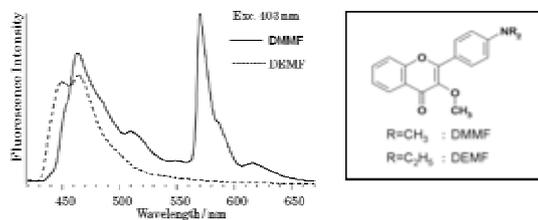


図1 DMMF と DEMF の蛍光スペクトル

(2) X線構造結晶構造解析から HPBI は 2種類の結晶構造を取ることが分かった。芳香間が平面的に並んでいる構造と芳香環が非平面的な構造が存在し、いずれも一次元的な分子間水素結合を形成している。顕微赤外

分光から構造はブロードなNH振動を示すのに対して構造からはシャープなNH振動が観測された。室温における蛍光分光から、

構造においては、ケト形がエノール形より安定化することにより、ケト形の電子遷移による蛍光スペクトルとエノール形の分子内励起状態プロトン移動によって生成した蛍光スペクトルの両方が観測されることが分かった(図2)。77K ではケト形の吸収に対応するピークが殆ど消失することから、結晶においてエノール形がケト形より安定であることが分かった。一方、構造の基底状態においてもエノール形よりケト形が不安定であるが、二つの構造のエネルギー差が大きいため、室温ではケト形の濃度がかなり低い。

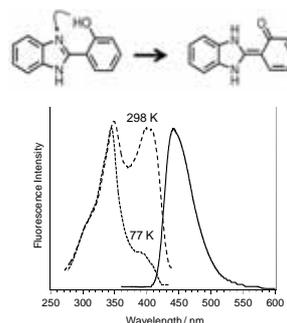


図2 HPBI のプロトン移動による異性化(上)、蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトル。

(3)7HQ のガラスマトリックス中の電子スペクトルから、基底状態において二つの長寿命な準安定種が存在することが分かった。これら分子種は、7-quinolinoxyl ラジカルと 7-hydroxyquinoline 2 量体(7HQ₂)に帰属された。7HQ₂ のエノール形(図3右)からケト形(図3左)の励起状態ダブルプロトン移動と基底状態における逆ダブルプロトン移動を観測した。7HQ₂ のケト形がガラスマトリックス中で安定に存在する理由は、強い分子間相互作用によってエネルギー的安定化が起こることによる。

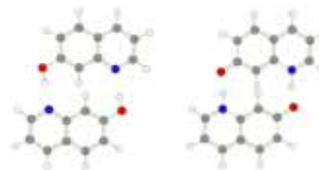


図3 7HQ₂ のエノール形(左)とケト形(右)

本研究において、固体状態においては、強い分子間相互作用によって気相や溶液中とは異なる分子構造が生じ、これに伴いダイナミクスが著しく変わることを示した。このような現象は、生体など複雑系における分子の構造変化と反応過程を解明するための基礎

のデータを提供する。また、機能物質の分子設計のために役立つ。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

[1] Manabu Nakazono, Hiroki Agawa, Shinkoh Nanbu, Kiyoshi Zaito, "Chemiluminescence enhancement of 1,2-di[3,4,5-tri(3,4,5-trihydroxybenzoyloxy)benzoyloxy]benzene in the presence of quaternary ammonium ions", *Luminescence*, **25**, 360-363 (2010). (査読あり)

[2] Y. Nagai, K. Saita, K. Sakota, S. Nanbu, M. Sekine, M. Nakata, H. Sekiya, "Electronic spectra of two long-lived photoproducts. double-proton transfer in 7-hydroxyquinoline dimer in a 2-methyl-tetrahydrofuran glass matrix", *J. Phys. Chem. A*, **114**, 5041-5048 (2010). (査読あり)

[3] K. Sakota, C. Jouvot, C. Dedonder, M. Fujii, H. Sekiya, "Excited-state triple-proton transfer in 7-azaindole(H₂O)₂ and reaction path studied by electronic spectroscopy in the gas phase and quantum chemistry calculations", *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11161-11166 (2010). (査読あり)

[4] 清田 一穂, 川原みよ子, 高須賀有紀, 中垣雅之, 関谷博, 日野和之, 新谷理恵, 中野博文, 中島清彦, 齊田謙一郎, 南部伸孝, "4-N,N-dimethylamino-3-methoxyflavone 微結晶の特異的な蛍光スペクトル", 九州大学中央分析センター報告, 28号, 17-23 (2010). (査読なし)

[5] 永尾沙緒梨, 網本貴一, 清田一穂, 関根正彦, 中田宗隆, 関谷博, "結晶状態における2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の分子間水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動による異性化反応" 九州大学中央分析センター報告, 28号, 31-36 (2010). (査読なし)

[6] K. Saita, M. Nakazono, K. Zaito, S. Nanbu, H. Sekiya, "Theoretical study of photophysical properties of bisindolylmaleimide derivatives" *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8213-8220 (2009). (査読あり)

[7] M. Sekine, Y. Nagai, H. Sekiya, M. Nakata "Photoinduced hydrogen-atom eliminations of 6-hydroxyquinoline and 7-hydroxyquinoline studied by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculations", *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8286-8298 (2009). (査読あり)

[8] H. Sekiya, K. Sakota, "Excited-state double-proton transfer in a model DNA base pair: Resolution for stepwise and concerted mechanism controversy in the 7-azaindole dimer revealed by frequency- and time-resolved spectroscopy", *J. Photochem. and Photobiol. C-Photochem. Review*, **9**, 81-91(2008). (査読あり)

[学会発表](計8件)

[1] S. Nagao, K. Amimoto, I. Kiyota, M. Sekine, M. Nakata, H. Sekiya, "Photoisomerization reaction by multiple proton transfer through one-dimensional hydrogen-bond networks in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole crystals", PACIFICHEM 2010 (Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2010)

[2] I. Kiyota, K. Hino, H. Nakano, K. Nakajima, M. Nakagaki, S. Nanbu, H. Sekiya, "Anomalous emission from photoexcited 4'-dimethylaminoflavone microcrystals arise from isomerization under strong intermolecular interactions", PACIFICHEM 2010 (Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2010)

[3] S. Nanbu, "Non-adiabatic dynamics with semiclassical trajectories: applications to photoisomerization" PACIFICHEM 2010 (Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2010)..

[4] K. Saita, A. D. Kondorskiy, S. Nanbu, "New ab initio molecular dynamics method with semiclassical trajectories: Photophysical/chemical process of large molecule", PACIFICHEM 2010 (Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2010).

[5] 永尾沙緒梨, 網本貴一, 清田一穂, 関根正彦, 中田宗隆, 関谷博, "微結晶状態における2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の分子間水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動による異性化反応", 分子科学討論会(大阪、9月17日、2010).

[6] 清田 一穂, 日野 和之, 中野 博文, 中島 清彦, 中垣 雅之, 齊田 謙一郎, 南部 伸孝, 関谷 博, "微結晶状態における4'-N,N-dialkylamino-3-methoxyflavoneの光異性化による特異的な蛍光スペクトルの観測", 分子科学討論会(大阪、9月17日、2010).

[7] S. Nanbu, "Hydrogen encapsulation using non-adiabatic tunneling," 69th Okazaki Conference on New Frontier in Quantum Chemical Dynamics," (Okazaki, Japan, Feb.21-23, 2010).

[8] 高須賀有紀, 川原みよ子, 永井裕子, 迫田憲治, 関谷博, 新谷理恵, 中野博文, 中島清彦, 日野和之, "結晶中の4-N,N-ジアルキルアミノ-3-ヒドロキシフラボンの電荷移動発光 溶液状態とは著しく異なる発光特性", 第3回分子科学討論会(名古屋, 9月24日, 2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Kouzou/str3j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関谷 博 (SEKIYA HIROSHI)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号: 90154658

(2) 研究分担者

迫田憲治 (SAKOTA KENJI)

九州大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：90346767

- (3) 南部伸孝 (NANBU SHINKOH)
上智大学・理工学部・教授
研究者番号：00249995