

1P099

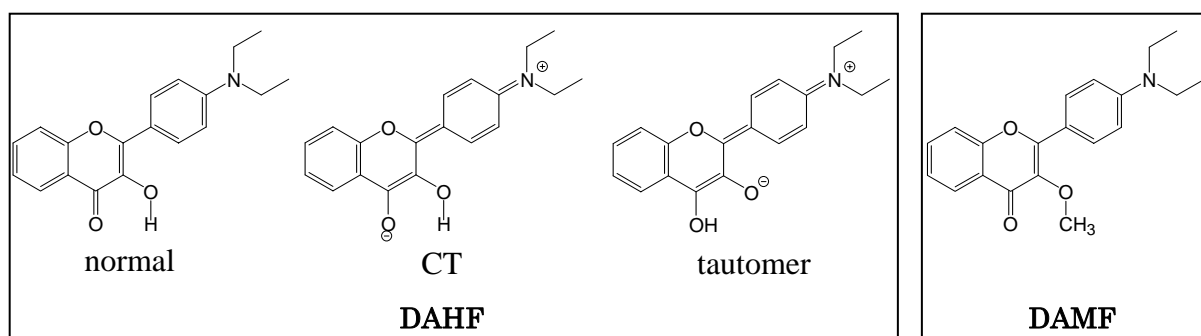
## 4'-N,N-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシフラボンの励起状態 プロトン移動と電荷移動—結晶状態と溶液状態の比較

(九大院理<sup>1</sup>, 愛知教育大<sup>2</sup>) ○河原みよ子<sup>1</sup>, 新谷理恵<sup>2</sup>, 高木秀幸<sup>2</sup>,

日野和之<sup>2</sup>, 迫田憲治<sup>1</sup>, 酒井 健<sup>1</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【序論】プロトン移動(PT)および電荷移動(CT)は、生体内や溶媒中の反応において重要な役割を果たしている。最近、生体分子の光励起状態において PT 反応と CT 反応のカップリングの重要性が指摘されている。これについて解明するために PT と CT の両方が生じるモデル分子の励起状態ダイナミクスの研究が注目されている。プロトン性溶媒や極性溶媒中の PT 反応と CT 反応のダイナミクスは、水素結合相互作用あるいは極性分子との双極子相互作用の影響を受ける。溶液状態では溶媒分子の運動のために分子の配向が固定されていないので、PT と CT の両方が生じるような複雑な系のダイナミクスについて詳細に調査することは容易でない。結晶状態においては分子の配向が定まっているので、溶液状態とは、PT/CT 反応ダイナミクスが異なると予測され、新規の情報が得られることが期待できる。

今回は、結晶状態の 4'-N,N-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン(DAHF)の励起状態 PT/CT に注目した。極性溶媒中の normal 構造の分子を紫外光で励起すると、PT および CT の両方が生じることが報告されている。これらの反応により、CT 状態または互変異性体(tautomer)の励起状態からの蛍光が観測される。本研究では、結晶状態における分子間相互作用が PT と CT にどのような影響を及ぼすかについて解明することを目指している。



【実験】 X 線結晶構造解析により DAHF および DAMF の水酸基の H 原子をメチル置換した 4'-N,N-ジメチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン (DAMF) の結晶構造を決定した。DAHf 微結晶および DAMF 微結晶の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。結晶状態のスペクトルとの比較のため、アセトニトリル溶液中の DAHF の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。

【結果と考察】 Fig.1 に常温におけるアセトニトリル溶液の吸収および 380nm で励起したときの蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトルには、520 nm と 580nm にピークが観測されており、

Chou ら<sup>1</sup>により報告されているスペクトルと一致している。2つのピークは、それぞれ CT 状態及び、PT によって生成した *tatutomer* 状態からの蛍光に帰属されている。

単結晶の生成方法の違いにより DAHF 単結晶は、針状結晶または板状結晶となる。X 線結晶構造解析から得られた2つの結晶における隣接した2分子の配向を Fig.2 に示す。どちらの結晶においても、分子間水素結合によって2量体構造が形成されている。針状結晶中においては、2分子の芳香環がほぼ平面上にある構造であるが、板状結晶では2分子がねじれた配置をしている。

DAHF 針状結晶、板状結晶、および DAMF 結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ Fig.3 に示す。DAHF 針状結晶および DAMF 結晶の蛍光スペクトルのピークは励起スペクトルのピークから約 30 nm レッドシフトしている。DAHF 針状結晶および DAMF 結晶においては、PT の速度は極めて遅いこと、および CT 相互作用が小さいことが示唆された。DAHF

板状結晶においては、対応するレッドシフトは 130 nm であり、他の2つの結晶におけるレッドシフトに比べて極めて大きい。DAHF 板状結晶からのレッドシフトした蛍光は、CT 状態あるいは PT によって生じた互変異性体の励起状態からの蛍光によると考えられる。本研究により、結晶構造の違いに起因する2量体構造の相違が励起状態における PT と CT 反応に大きな影響を及ぼすことが示された。DAHF 板状結晶において CT 反応または PT 反応のどちらが生じているかについて調査している。

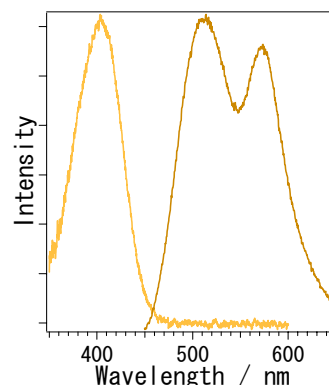


Fig.1 アセトニトリル中の吸収及び蛍光スペクトル

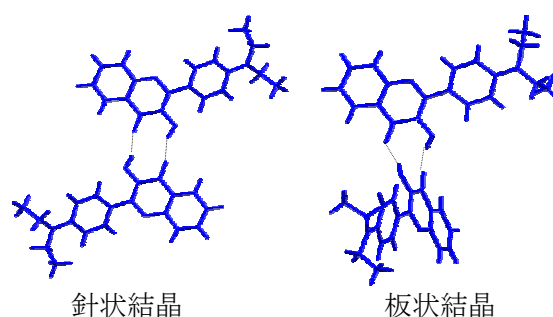


Fig.2 DAHF 単結晶中の分子の配向

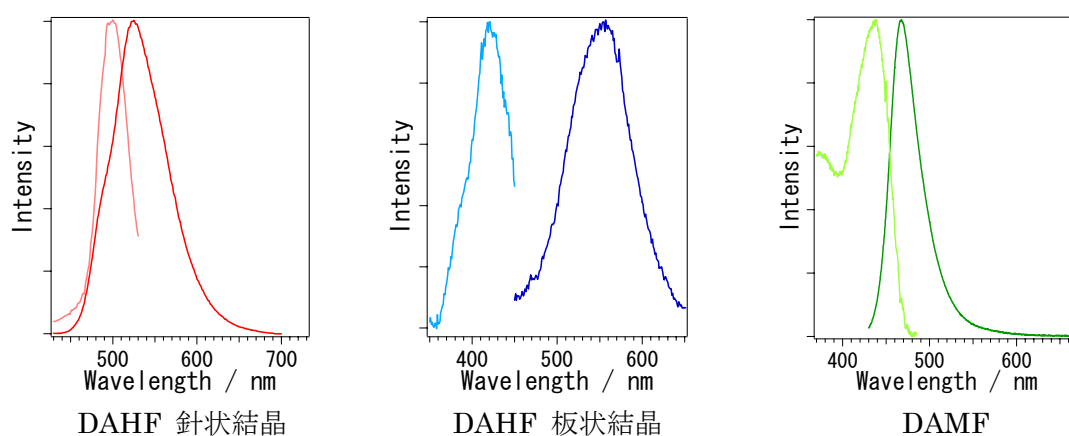


Fig.3 DAHF と DAMF 微結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトル