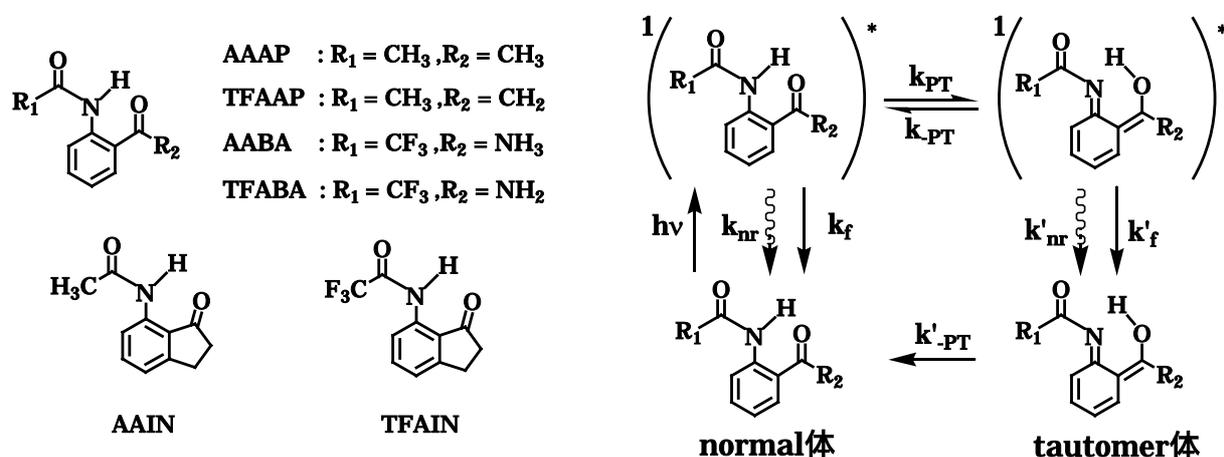


4P101

2'-アセトアミドアセトフェノンとその関連化合物の励起状態分子内プロトン移動

(群馬大院・工) 安部克也, 吉原利忠, 小林 敦, 飛田成史

【序】一般に芳香族化合物の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 反応によって生じる *tautomer* 体の蛍光量子収率及び蛍光寿命は非常に小さな値を取る傾向がある。この原因として *tautomer* 体の分子内水素結合誘起無放射失活過程, *E*/*Z*異性化反応等が考えられている。本研究では, Scheme 1 に示す 2'-アセトアミドアセトフェノン(AAAP)の光物理的性質をその関連化合物と比較検討することにより, 置換基 R_1, R_2 が ESIPT 反応とそれに続く *tautomer* 体の失活過程に及ぼす影響, さらに *tautomer* 体における *E*/*Z*異性化反応が失活過程に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験を行った。



Scheme 1

【実験】溶媒は *n*-ヘキサン (*n*-Hex: 関東化学)を用いた。ピコ秒蛍光寿命測定には, 時間相関単一光子計数法を用いたピコ秒蛍光寿命測定装置を使用した。励起光源としてダイオードレーザー (Spectra-Physics, Millennia V; 532nm; 4.5W) 励起モードロック Ti: Sapphire レーザー (Spectra-Physics, Tsunami; 波長 800nm; FWHM 約 70fs; 繰り返し頻度 82MHz) の第三高調波 (波長 266nm, FWHM 250fs, 4MHz) を用いた。蛍光寿命の解析は Deconvolution 法に基づいて行った。

【結果と考察】

Fig. 1 に各化合物の室温, *n*-ヘキサン中の蛍光スペクトル, Table 1 に各化合物の光物理パラメータを示す。すべての化合物で観測された長波長側の蛍光は, Stokes-shift ($\Delta\bar{\nu}$) の値が約 10000cm^{-1} と大きな値であることから ESIPT の結果生成した *tautomer* 体からの蛍光に帰属できる。また AAAP 及び AABA でのみ観測された短波長側の蛍光は, Stokes-shift の値が約 6000cm^{-1} と小さいことから normal 体の蛍光に帰属できる。

また AAAP, AABA では短波長側と長波長側の蛍光寿命(τ_N, τ_T)の値がほぼ同じ値となった (Table 1)。このことから AAAP および AABA は励起状態でプロトン移動平衡が成り立っている可能性がある。

インダノン誘導体の蛍光寿命, 蛍光量子収率(ϕ_f)の値は対応するアセトフェノン誘導体に比べて増加したが, 大きな増加は見られなかった。このことから tautomer 体の無放射失活に *E* *Z* 異性化反応はあまり寄与していないと考えられる。ベンズアミド誘導体では対応するアセトフェノン誘導体に比べ蛍光寿命, 蛍光量子収率の値が大きく増加した。ベンズアミド誘導体はアセトフェノン誘導体に比べプロトンアクセプター側に電子供与基があるために ESIPT 反応によって生じた tautomer 体の分子内水素結合が弱まり無放射失活が抑制されたと考えられる。

プロトンのドナー側に CF_3 基が置換した化合物 (TFAAP, TFABA, TFAIN) では対応する CH_3 置換体に比べて蛍光寿命, 蛍光量子収率の値が大きく増加した。 CF_3 置換体では ESIPT 反応によって生じた tautomer 体の分子内水素結合が弱まり, 無放射失活が抑制されたと考えられる。

tautomer 体の *E* *Z* 異性化反応を抑制するよりも tautomer 体の分子内水素結合を弱めることにより蛍光寿命, 蛍光量子収率の値により大きな増加が見られたことから tautomer 体の無放射失活過程には分子内水素結合誘起無放射失活過程が寄与していると考えられる。

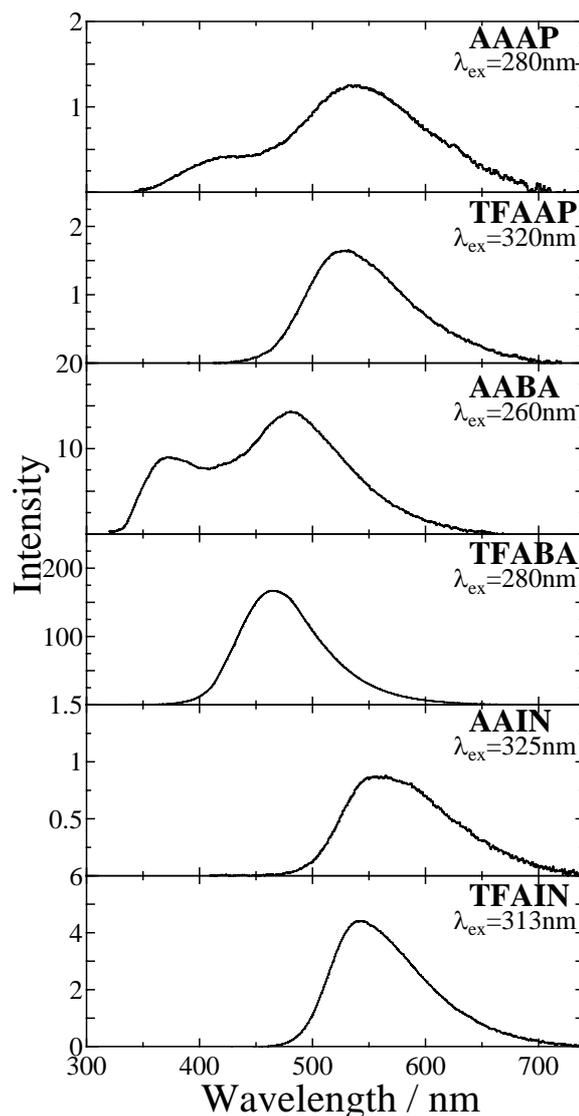


Fig. 1 各化合物の蛍光スペクトル

Table 1 各化合物の光物理パラメータ

Compound	$\bar{\nu}_{abs} / 10^3 cm^{-1}$	$\bar{\nu}_f / 10^3 cm^{-1}$	$\Delta\bar{\nu} / 10^3 cm^{-1}$	τ_N / ns	τ_T / ns	ϕ_f
AAAP	29.9	23.8	6.1	0.039		0.00017
TFAAP	31.0	18.3	11.6		0.039	
AABA	32.2	18.7	12.3		0.40	0.016
		26.3	5.9	0.95		0.074
TFABA	33.1	20.5	11.7		0.93	
		21.3	11.8		5.46	0.36
AAIN	30.8	17.6	13.2		0.31	0.01
TFAIN	31.9	18.1	13.8		3.18	0.048