

結晶構造に依存した 4'-N,N-ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボンの電荷移動反応の観測

(九大院理¹, 九大理², 愛知教育大³) 河原 みよ子¹, 高須賀 有希², 永井 裕子¹,
迫田 憲治¹, 関谷 博¹, 新谷 理恵³, 高木 秀幸³, 中島 清彦³, 日野 和之³

【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する反応の注目されている。この現象の解明するためには、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重要である。4'-N,N-ジエチルアミノ-3-ヒドロキシフラボン(DEHF, Fig.1)は、極性溶媒中の normal 構造(エノール型)を紫外光で励起すると、励起状態において分子内PTおよび分子内CTの両方が生じ、それぞれ互変異性体(tautomer)またはCT状態が生成し、それぞれ異なる波長領域に蛍光が観測されることが過去の研究から分かっている。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。よって、CTが生じる分子の反応ダイナミクスの研究から、注目するダイナミクスだけでなく、周囲分子との相互作用に関する情報も得ることが期待できる。しかし、溶液状態では溶媒分子の運動が生じ、分子の配向が固定されていないために、注目している分子と溶媒の座標についての情報を得ることが困難である。今回注目した結晶状態においては分子の配向と座標が定まっているので、分子間相互作用がPT/CT反応ダイナミクスにどのような影響を及ぼすかについて、詳細な情報を得ることが期待できる。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。

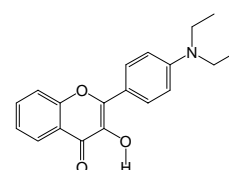


Fig.1 DEHF の構造

【実験】DEHF 単結晶の X 線結晶構造解析を行った。室温における DEHF および DEHF の NH 基の H 原子を重水素置換した DEHF-d 微結晶の電子スペクトルの測定を行った。また、微結晶の結果との比較のためにアセトニトリル溶液およびシクロヘキサン溶液中の DEHF の電子スペクトルの測定を行った。DEHF 微結晶の蛍光スペクトルの 77K ~ 室温の温度変化についても調査した。

【結果・考察】生成方法の違いにより DEHF 単結晶は、針状結晶(N)または板状結晶(F)となる。2つの結晶における隣接した2分子は、分子間水素結合により2量体構造を形成している。Fig.2 に X 線結晶構造解析から得られた2量体の分子構造を示す。DEHF(N)では2分子の芳香環が平面上にあるが、DEHF(F)では2分子がねじれた配置をしている。

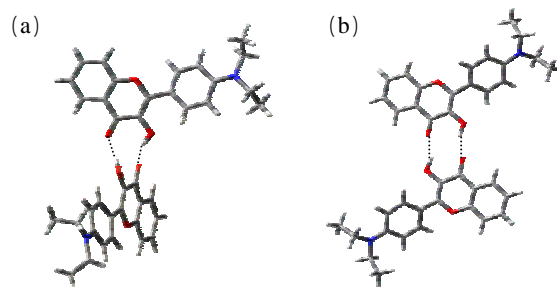


Fig.2 結晶中の DEHF 2 量体の構造
(a) DEHF(F), (b) DEHF(N)

DEHF(N), DEHF *d*(N)およびDEHF(F)の蛍光スペクトルの温度変化をそれぞれFig.3に示す. DEHF(N)の蛍光スペクトルには485nmと535nmにピークが観測され, 温度低下に伴い長波長側の蛍光の相対強度が増すことから2つの異なる励起電子状態間で反応が生じ, 2つの電子状態間にポテンシャル障壁が存在することを示唆している. DEHF *d*(N)の蛍光スペクトルの温度変化は, DEHF(N)と類似しているが, 顕著な重水素置換効果が観測されないことから, 535nmの蛍光はPTによって生じた tautomer 構造(ケト型)からの発光の可能性は除外される. 480nmの蛍光は normal 構造の S_1 状態(局所励起状態), 535nmの蛍光は分子内CT反応による発光に帰属した. DEHF(N)のX線結晶構造解析から得られた骨格原子の座標を基にして単分子についての理論計算を行った. 分子内水素結合におけるO \cdots Hの距離を比較すると, 2量体の方が単量体よりも長くなっている. また, 分子間水素結合の形状が直線に近いことから, 分子間水素結合の形成により分子内水素結合が弱まり, 励起状態PT反応におけるポテンシャル障壁が高くなり, PTが妨げられると推察される.

DEHF(F)の蛍光スペクトルにおいては, 測定した温度範囲では550nm付近にピークをもつ発光のみが観測された. この発光は, 分子内または分子間PTまたは分子内CTの可能性がある. X線構造解析の結果をもとに, 量子化学計算によってDEHF(N)およびDEHF(F)の基底状態の双極子モーメントを求めた. 単分子の双極子モーメントは, 結晶構造に依存しないが, 2量体の双極子モーメントは結晶構造に依存する. DEHF(N)の2量体の双極子モーメントはゼロであるが, DEHF(F)の2量体の双極子モーメントは3.428 Dと計算された. 光励起された分子に注目して周囲の分子の相互作用を考えた場合に, DEHF(N)よりDEHF(F)の方がより極性が大きい環境にあるために, DEHF(F)においては, CT状態が normal 構造の S_1 状態よりかなり安定化すると考えられる. そのため, ポテンシャル障壁が減少し, S_1 状態からCT状態への緩和が速くなり, CT発光のみが観測されと考えられる. DEHF(F)でも tautomer 構造からの発光が観測されなかった. これは, DEHF(N)と同様に, 分子間水素結合の形成により分子内水素結合が弱くなることにより, PTポテンシャル障壁が高くなるのが原因と考えられる. 本研究により, DEHFの励起状態ダイナミクスが結晶構造に顕著に依存することが分かった.

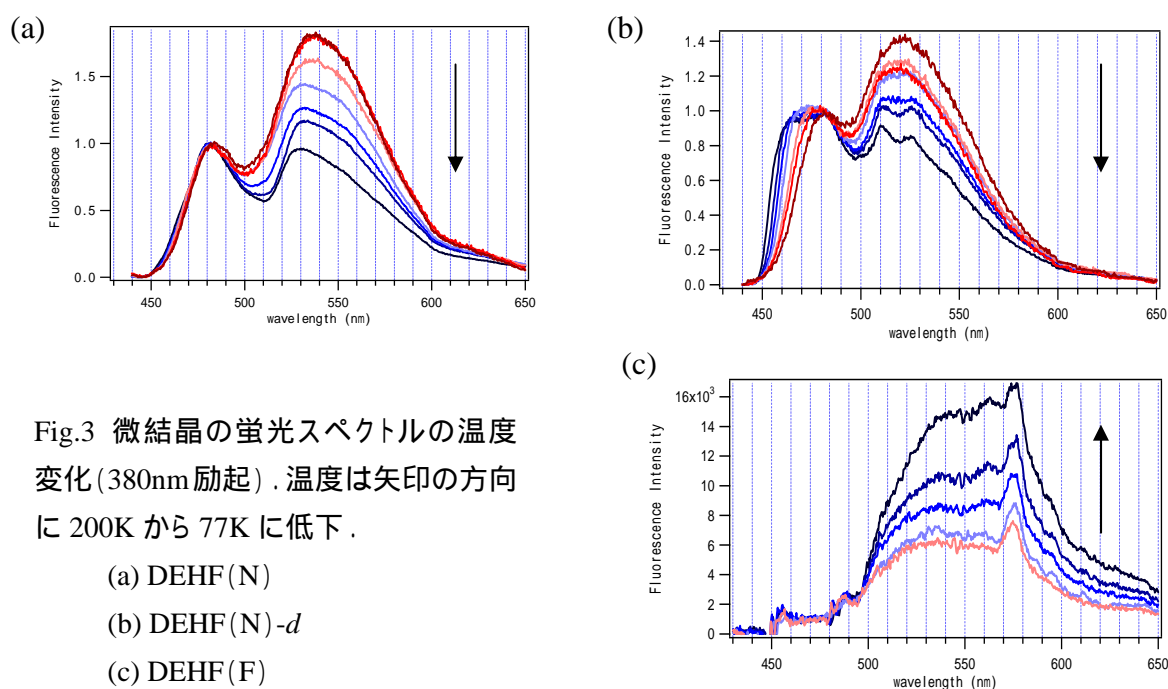


Fig.3 微結晶の蛍光スペクトルの温度変化(380nm励起). 温度は矢印の方向に200Kから77Kに低下.

- (a) DEHF(N)
- (b) DEHF(N)-*d*
- (c) DEHF(F)