

鏡像体分離定量試薬ベンゾフラザン誘導体の気相の電子スペクトル

(日大院・工*, 日大・工**) ○小林 仁志*, 田中 誠一*, 奥山 克彦**

【序論】生体分子の機能を知る方法の一つとして、蛍光プローブ試薬による定量分析がある⁽¹⁾。蛍光プローブ試薬に用いられる分子は、それ自身是非蛍光性であるがアミノ酸などと結合することで蛍光性になる特徴をもっている。このような分子の蛍光特性を解明することは、新たな蛍光プローブ試薬の開発の足がかりとなるため、古くから興味をもたれ、広く研究されている⁽²⁾⁽³⁾。そこで我々は、鏡像体分離定量試薬の一つであるベンゾフラザン誘導体の発光特性を解明することを目的として、無置換のベンゾフラザンと 5-メトキシベンゾフラザンの気相吸収スペクトル、及び 5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の蛍光励起スペクトルを測定した。

【実験方法】ベンゾフラザンと 5-メトキシベンゾフラザンの気相吸収スペクトルは、両試料ともに真空のセル中で濃度が約 10^{-3} M になるように封入し、熱湯で 100 °C に加熱して測定した。5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の蛍光励起スペクトルは、80 °C に加熱した試料に 5 atm の He ガスを混合して Jet を発生させ、YAG レーザー励起の色素レーザー（色素 DCM）の 2 倍波を励起光源として測定した。なお、スペクトルの波数は Ar ガルバノスペクトルの同時測定により補正が行われている。

【結果と考察】5-メトキシベンゾフラザンには、Fig. 1 の A と B で示すようにメトキシ基の配向により 2 種類の回転異性体が存在する可能性がある。Gaussian 03 による量子化学計算では、両異性体の安定エネルギー差は 1000 cm^{-1} 程と大きな値が見積もられ、A が安定であることがわかった。また、後述する Jet 中のスペクトルでは 2 つの分子種が混在する兆候は見られていない。したがって、 S_0 と S_1 状態で安定に存在する異性体は A のみであると考えられる。

次に、ベンゾフラザンと 5-メトキシベンゾフラザンの気相吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。内山らの報告した液相吸収スペクトル⁽³⁾では観測されていなかった振動構造が、両スペクトル共に比較的明瞭に現れていることがわかる。 S_0 - S_1 電子遷移の 0-0 band は、それぞれ 32248 cm^{-1} と 30466 cm^{-1} に観測された。また、溶液のスペクトルでは両分子とも S_0 - S_1

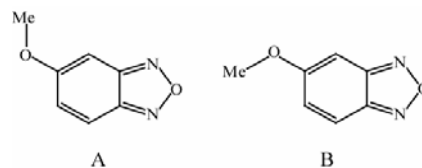


Fig. 1 5-メトキシベンゾフラザンの異性体

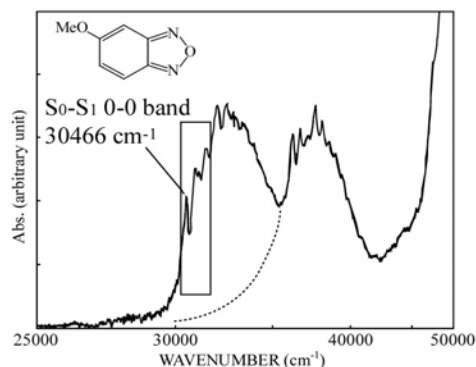
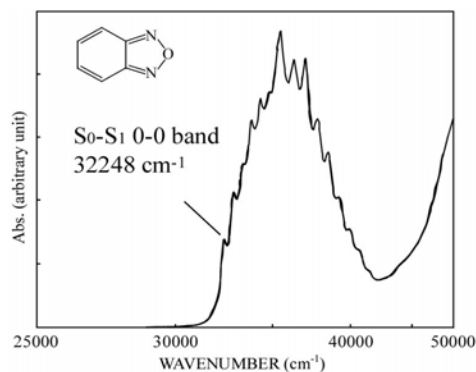


Fig. 2 ベンゾフラザンと 5-メトキシベンゾフラザンの気相吸収スペクトル

電子遷移と S_0 - S_2 電子遷移は大まかに見れば分離されており、 S_2 状態からは光開環反応も報告されている。この過程の影響で S_1 状態の蛍光量子収率は、無置換体で 0、メトキシ誘導体で 0.0026 と報告されている。一方、我々が観測した気相吸収スペクトルでは、上の無置換のベンゾフラザンでは S_0 - S_1 と S_0 - S_2 電子

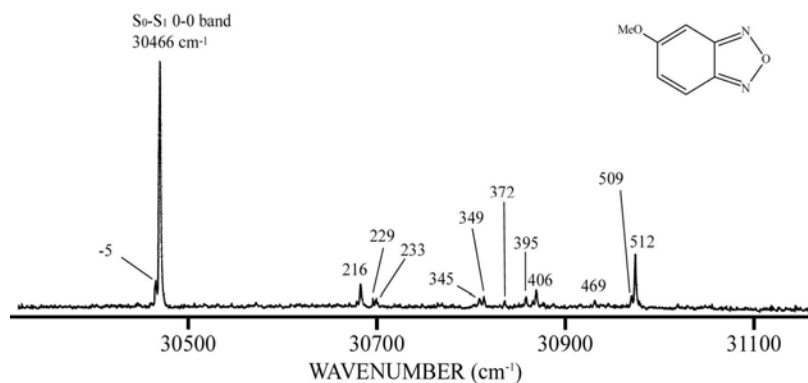


Fig. 3 5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の蛍光励起スペクトル

遷移領域の吸収帯が完全に重なっている。下の 5-メトキシベンゾフラザンでは分かれており、2つの状態間にエネルギー差があることを確認できる。蛍光特性は溶液状態と差は無かった。なお、後述する Jet 中のスペクトルで観測される 512 cm^{-1} 間隔のプログレッションが大きな遷移強度をもって現れていることも確認できる。

次に、5-メトキシベンゾフラザンの吸収スペクトルの四角で囲んだ領域の Jet 中の蛍光励起スペクトルを Fig. 3 に示す。この分子の Jet 中のスペクトルは現在まで報告されておらず、これが初めてのものとなる。スペクトルでは、0-0 band が 30466 cm^{-1} に観測され、気相吸収に見られた振動構造に対応した振電遷移が 512 cm^{-1} に現れている。また、 31100 cm^{-1} 以降も測定を行ったが気相吸収スペクトルで強い強度をもって現れた振動構造は Jet 中のスペクトルでは見られなかった。これは、Fig. 1 の点線で示したように高エネルギー側に向かうにつれて S_0 - S_1 と S_0 - S_2 電子遷移領域に重なりが生じ、蛍光量子収率が急激に減少しているためと推測される。

また、 512 cm^{-1} のプログレッションは気相吸収で強い強度をもつことから、分子は電子励起によりこの振動方向に大きく変形していると予測される。この振電遷移がどのような振動に対応するのかを見出すために量子化学計算による帰属を行った。計算結果は Table に示す。実測値と計算値を比較したところ、全対称振動で近い数値のものは 523 cm^{-1} のみであり、観測された振動は Fig. 4 に示すような面内変角運動であると考えられる。

討論会までは、非蛍光性の無置換のベンゾフラザンと 5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の電子スペクトルを多光子イオン化法かイオンディップ法で観測し、その解析結果も加えて、この分子系の蛍光特性を議論したいと考えている。

【参考文献】

- (1) K. Imai *et al.*, *Analyst*, **109**, 1365 (1984).
- (2) S. Uchiyama, T. Santa, T. Fukushima, H. Homma and K. Imai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 2165.
- (3) S. Uchiyama, K. Takehira, S. Kohtani, T. Santa, R. Nakagaki, S. Tobita and K. Imai, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 4514-4522

Table 量子化学計算の結果
RB3LYP/6-31G

計算値	振動モード
455	面外変角 (A'')
461	面内変角 (A')
523	面内変角 (A')
579	面外変角 (A'')

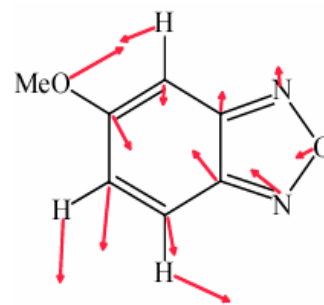


Fig. 4 計算値 523 cm^{-1} の振動方向