

ベンゾフラザン誘導体における発光特性の顕著な振電準位依存性

(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⁾。この試薬に用いられる分子は、それ自身は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。このような分子の発光特性を解明することは、新たな蛍光プローブ試薬の分子設計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⁾。

昨年、我々は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、0+507 cm⁻¹ の band を Onset とする急激な蛍光量子収率の減少を報告した。今回、新たに 5-メトキシベンゾフラザンの UV-UV ホールバーニングスペクトルと単一振電準位 (SVL) 蛍光分光スペクトルを測定したので、これらの結果を加えてこの分子系の発光特性の更なる解明を試みている。

なお、ベンゾフラザン誘導体の液相状態の分光研究は既に東京大学の内山らにより報告されており、蛍光量子収率減少の理由として S₁-S₂ 電子状態のエネルギーギャップが小さいことと、励起状態からの光開環反応が起こることを挙げている⁽³⁾。

【実験方法】5-メトキシベンゾフラザンは Aldrich 社製の純度 97% のものを使用した。蛍光励起スペクトルと SVL 蛍光分光スペクトルは、100°C に加熱した試料に 5 atm の He ガスを混合して超音速分子流を発生させ、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。UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定は、蛍光励起と同じ条件下で 0-0 band の蛍光をモニターした状態で別の波長可変レーザー光を共軸条件で反対側からおおよそ 50 ns 早く入射し、S₀-S₁ 領域の波長を掃引することによって行なった。

【結果と考察】Fig. 1 に 5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の電子スペクトルを示す。(a) が蛍光励起スペクトル、(b) が UV-UV ホールバーニングスペクトルとなる。まず (a) のスペクトルに注目すると、+507 cm⁻¹ に現れている振電遷移よりも高エネルギー側の領域に振電遷移は全く観測されていない。これに対して、(b) のホールバーニングスペクトルでは、+507 cm⁻¹ 以降の領域でも +543、+606、+811 cm⁻¹ の顕

著な振電遷移をはじめとする多数の吸収帯を確認できる。これらの観測事実は、+507 cm⁻¹ すなわち 30980 cm⁻¹ のエネルギー領域を境界として急激な蛍光量子収率の低下が起こって

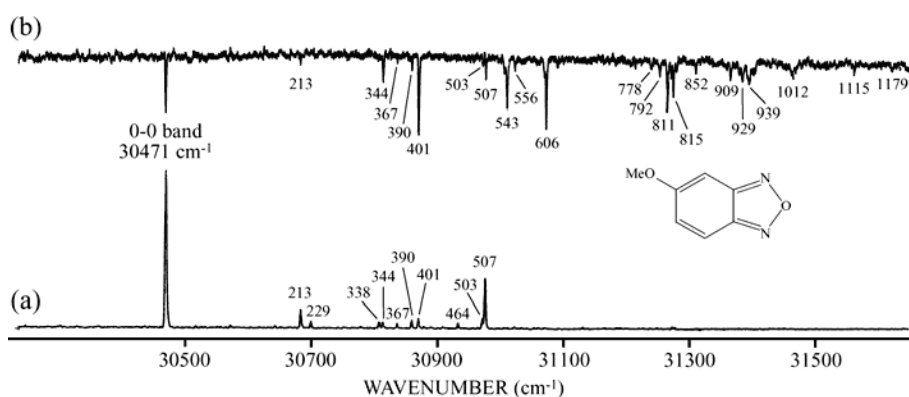


Fig. 1 5-メトキシベンゾフラザンの Jet 中の
蛍光励起スペクトル(a)と UV-UV ホールバーニングスペクトル(b)

いることを意味している。さらに、Onset よりも低エネルギー側の領域についても比較すると、+344 と+401 cm^{-1} の振電遷移は弱い蛍光強度でしか現れていないにも関わらず (b) では十分な吸収強度をもっていることがわかる。特に+401 cm^{-1} については 0-0 band と比較しても非常に大きいと言える。前述した内山らの報告をふまえると、+507 cm^{-1} 以降の領域では S_2 電子状態に接近するために蛍光量子収率の低下が引き起こされると考えられるが、先に示した+344 と+401 cm^{-1} の振電遷移は、+507 cm^{-1} よりも低エネルギー側にあることからこの考えに当てはまらない。したがって、+344 と+401 cm^{-1} について選択的に蛍光量子収率が減少していると考えられる。これは、これらの振電遷移に関わる振動によって特異的に光開環反応が誘発されている可能性をうかがわせている。

そこで、これらの振電準位がどのような振動に対応するのかを見出すため、これらの準位を含めたすべての振電遷移に対して SVL 蛍光分光スペクトルを測定した。その結果を Fig. 2 に示す。上の (a) から 0-0 band、(b)+344 cm^{-1} 、(c)+401 cm^{-1} を励起したものである。まず、(a) をみると 216、452、595、891、1049、1491 と 1539 cm^{-1} に遷移強度の大きな振電遷移があることがわかる。また、図中赤と青のブラケットで示した 452 と 595 cm^{-1} を振動数間隔とする 2 つのプログRESSIONや、216 cm^{-1} とそれらの振動の結合音が現れていることもわかる。その一方、顕著な選択性を観測した (b) と (c) では、先ほどの (a) で強く現れていた振動は弱く、逆に図中赤枠で囲った 368 cm^{-1} 付近の振動が強い遷移強度をもって共通に現れている。さらに、この 368 cm^{-1} の振動はここで示した 0-0 band 以外の他の振電遷移を励起したスペクトルでは全く現れていなかった。この事実から、(b) と (c) 2 つの振動は S_0 状態で 368 cm^{-1} に現れた振動、もしくはそれに近い変位をもつ振動モードであると考えられる。これらの振動が光開環反応を誘発していると考えられる。しかし、これがどのような振動モードに対応するのかは現在量子化学計算などと照らし合わせながら解析中である。

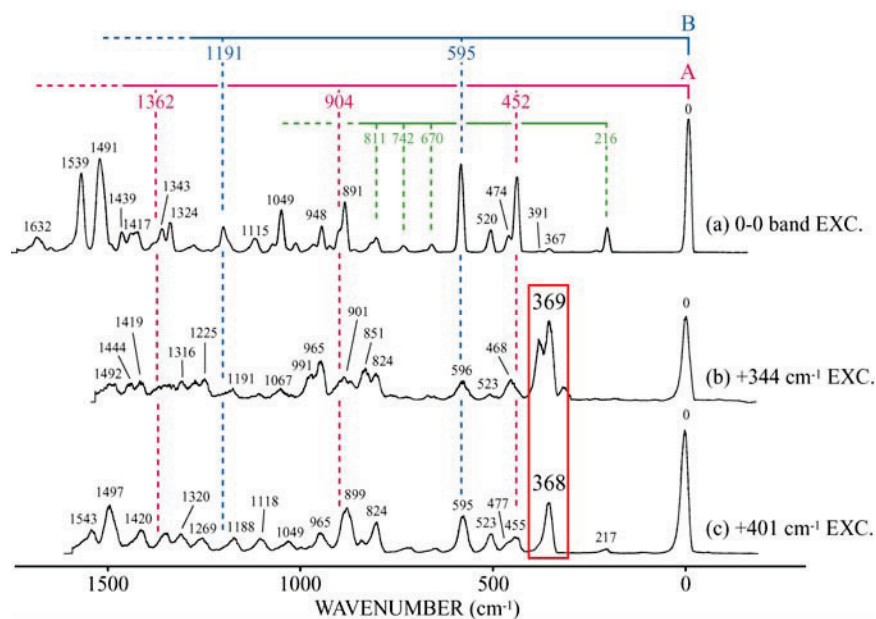


Fig. 2 5-メトキシベンゾフラザンの SVL 蛍光分光スペクトル

討論会当日は、5-メトキシベンゾフラザンの SVL 蛍光分光スペクトルの詳細な帰属と、その解析結果をもとにした発光特性の振動モード依存性を中心に議論したいと考えている。今後の展望としては、非蛍光性である無置換のベンゾフラザンの Jet 中の電子スペクトルの測定を多光子イオン化法、またはイオンディップ法で試みる予定である。

【参考文献】

- (1) K. Imai, T. Toyooka and H. Miyano, *Analyst.*, 1984, **109**, 1365.
- (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.