

結晶中の 4'-*N,N*-ジアルキルアミノ-3-ヒドロキシフラボンの電荷移動発光 —溶液状態と著しく異なる発光特性

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

【序】無極性溶媒中で Normal 構造の 4'-*N,N*-dialkylamino-3-hydroxyflavone を励起すると、励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) によって生成した Tautomer からの発光スペクトルが観測される。ところが、極性溶媒中では、ESIPT による発光スペクトルの他に分子内電荷移動 (ICT) による発光スペクトルが観測される。このように、4'-*N,N*-dialkylamino-3-hydroxyflavone は、溶媒分子の極性によって発光特性が変わり、ICT と ESIPT が連動していることが報告されている。しかしながら、4'-*N,N*-dialkylamino-3-hydroxyflavone だけでなく、他の類似分子についても結晶状態における励起状態ダイナミクス情報は極めて乏しい。結晶状態における研究では、分子構造と分子の配向が X線構造解析によって決定できる。また、励起された分子の再配向は周囲の分子によって妨げられる。したがって、結晶状態においては、溶液状態とは異なるダイナミクスについての情報が得られることが期待される。今回は、4'-*N,N*-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF) 微結晶から、溶液状態とは著しく異なる発光スペクトルが観測された。得られた発光が、どのような励起状態に由来するかについて調査した。

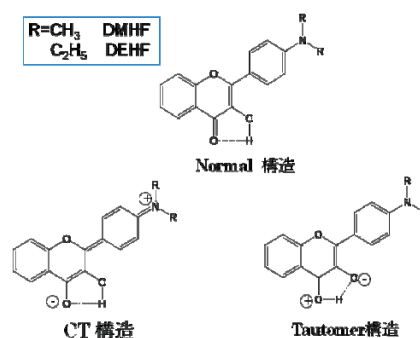


Fig. 1 DMHF と DEHF の構造

【実験】DMHF および OH 基の H 原子をメチル基に置換した分子 (DMMF) を合成によって得た。微結晶は再結晶法によって得た。DMHF には粒状と羽状の結晶が得られ、これらの結晶の X線構造解析を行った。キセノンランプ光を分光器に通して光源として用い、試料を励起し、励起光と直角方向から蛍光を f=1 m の回折格子分光器で分光し、77 K から室温まで温度変化させて発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig.2 に DMHF の粒状結晶と羽状結晶の X線結晶構造解析から得られた分子構造を示した。どちらの結晶においても、DMHF 分子は分子間水素結合による 2 量体を形成している。2 量体の分子内および分子間水素結合は非平面的である。Fig. 3 に DMHF 粒状結晶の発光スペク

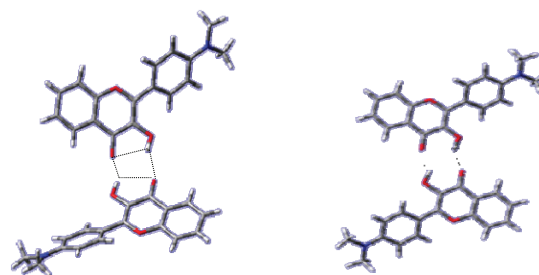


Fig.2 粒状結晶 (左) と羽状結晶 (右)

トルの温度変化を示した。羽状結晶についても良く類似したスペクトルが観測された。DMHF 微結晶の発光スペクトルとの比較のために、4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEHF) 板状微結晶の蛍光スペクトルを Fig. 4 に示した。DEHF 微結晶においては、ほぼ吸収スペクトル

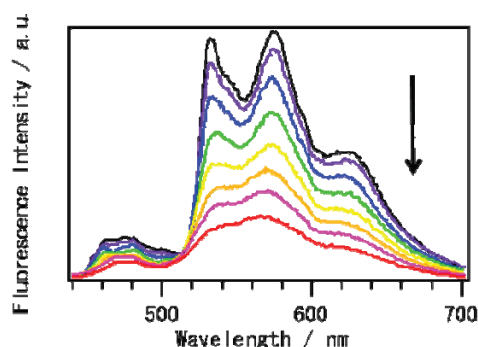


Fig. 3 DMHF 粒状微結晶の蛍光スペクトル。380 nm 励起。矢印の方向に温度 (77→295K)。

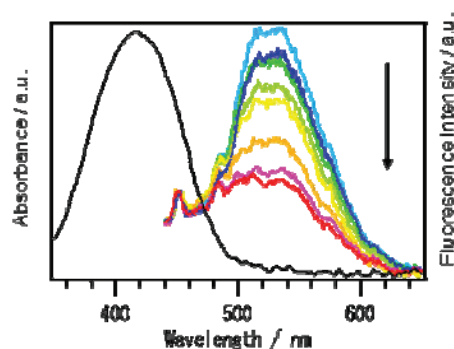


Fig.4 DEHF 板状微結晶の吸収スペクトルと蛍光スペクトル。380 nm 励起。矢印の方向に温度変化 (77→280K)。

と鏡像関係にある発光スペクトルが観測されている。温度上昇に伴い、発光強度は次第に減少している。Fig.4 には溶液中で観測される長波長側にシフトした 580 nm 付近の特有のピークが見られないので、ESIPT 発光は観測されていないと結論した。これは、分子間水素結合の形成により、分子内水素結合が弱くなり、ESIPT 反応障壁が増加するためと考えられる。温度上昇に伴う発光強度の減少は、無輻射遷移速度の増加によると推察される。DMHF 結晶の発光スペクトルの形状は、DEHF 結晶のスペクトルと著しく異なり、~470、525、580、630 nm にピークが観測されている。DMHF の発光スペクトルの温度変化は、DEHF の場合と類似しており、温度上昇に伴い無輻射遷移速度が増加を示唆している。

Fig.5 に DMHF および DEHF の OH 基の H 原子を CH₃ 基に置換した DMMF 微結晶と DEMF 微結晶の 77 K の発光スペクトルを示した。これらの分子においては、ESIPT が生じない。DEMF 微結晶の発光スペクトルのピークが一つであるが、DMMF 微結晶の場合、3つのピークと、600nm 付近に肩が見られる。これらのピークの位置は、DMHF 微結晶のピーク波長に類似している。

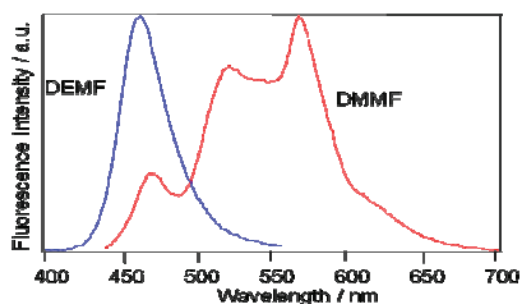


Fig.5 DMMF と DEMF 微結晶の発光スペクトル

これまでの研究から、DMHF の S₁ 状態は強い CT 性をもっていることが示されている。したがって、DMHF 微結晶と DEHF 微結晶から観測された発光は、CT 状態からのものと考えられる。DMHF および DEHF の電子的性質が類似しているにも拘わらず、結晶状態で極めて異なる発光スペクトルが観測されことは注目に値する。エチル基とメチル基は、サイズが異なるため、励起された分子と周囲の分子との相互作用の違いが、原因の一つとして推定される。なぜ、Fig.3 の DMHF 微結晶および Fig.5 の DEMF 微結晶の発光スペクトルの複数のピークが現れるかについては未解明であり、調査している。