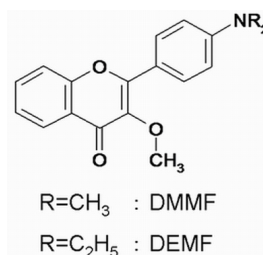


微結晶状態における 4'-N,N-dialkylamino-3-methoxyflavone の 光異性化による特異的な発光スペクトルの観測

(九大院理¹・愛教大理²・上智大³) ○清田 一穂¹, 日野 和之², 中野 博文², 中島 清彦²,
中垣 雅之¹, 齊田 謙一郎³, 南部 伸孝³, 関谷 博¹

【序論】電荷移動反応(CT)は最も基礎的な反応素過程のひとつであり, その研究は溶液や生体系における複雑な反応の解明に役立つ. これまで孤立気相状態や溶液状態における有機分子の電荷移動については多く報告されてきたが, 結晶状態における研究例は限られている. 結晶状態においては光励起された分子は周囲の分子から相互作用を受けるため, 溶液とは異なる反応が生じる可能性がある. そこで我々は結晶状態における CT 反応に着目して研究を行っている. 今回調査した 4'-N,N-dialkylamino-3-methoxyflavone (DAMF) は, 極性溶媒中で CT 反応が生じる分子として注目されている. この分子は基底状態, 励起状態ともに大きな双極子モーメントを持つため, 周囲に極性分子が存在すると強い分子間相互作用が生じる. 本研究では, アルキル基としてエチル基またはメチル基をもつ DEMF および DMMF の微結晶状態と溶液状態の電子スペクトルの測定を行い, 溶液状態の電子スペクトルと比較することにより, 分子間相互作用が発光特性に及ぼす影響について調査した.



【実験】蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルはキセノンランプを光源とし, 2 台の回折格子分光器を用いて測定した. 液体窒素温度(77K)において微結晶状態の DEMF および DMMF の蛍光スペクトルおよび蛍光励起スペクトルを測定した. 微結晶状態のスペクトルとの比較のため, ヘキサン溶液, アセトニトリル溶液の蛍光スペクトルおよび吸収スペクトルの測定を行った.

【結果と考察】図 1 にアセトニトリル中の DEMF および DMMF の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す. 2 つの分子のスペクトルは吸収極大や蛍光ピークの波長が類似している. またこれらは溶媒の極性の増加により蛍光のピークがレッドシフトする. 極性溶媒中では LE(Local Excited State)からの蛍光スペクトルが観測されないことから, 蛍光スペクトルは単一極小ポテンシャル曲線で表される. したがって, LE状態とCT状態の間にはポテンシャル障壁が殆ど無く, 極性溶媒中で観測された発光は, CT状態からS₀状態への遷移に帰属される.

77K における微結晶状態の DEMF の蛍光スペクトルおよび蛍光スペクトルのピーク A,B を検出した場合の蛍光励起スペクトル A',B'を図 2 に, DMMF の蛍

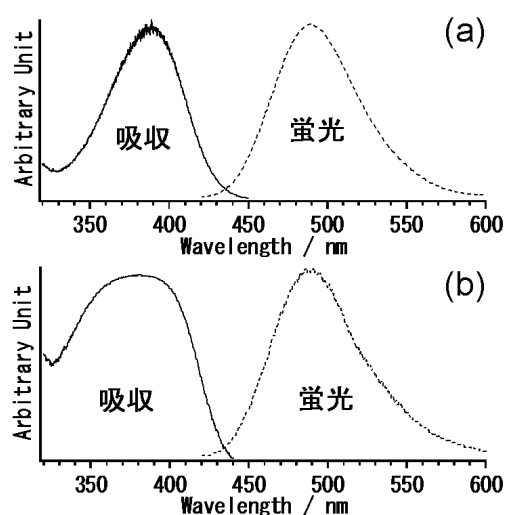


図 1. 室温におけるアセトニトリル溶液中の
蛍光スペクトル(403nm 励起,破線),
吸収スペクトル(実線).
(a)DEMF ,(b)DMMF.

光スペクトルおよび蛍光スペクトルのピーク C,D,E を検出した場合の蛍光励起スペクトル C',D',E'を図3に示す。DEMF および DMMF 微結晶の蛍光スペクトルのパターンは、極性溶媒中の蛍光スペクトルのパターンと著しく異なる。DEMFの蛍光スペクトルには2つのピーク A,Bが442 nmと462 nmに観測されている。この波長領域のDMMFの蛍光スペクトルには、C,Dのピークが観測されており、DEMFの蛍光スペクトルとの類似性が見られる。ところが、DMMFにおいてのみ励起波長から著しくレッドシフトした570 nmに特徴的なシャープなピークEが観測されている。DEMFの2つのピークおよびDMMFの3つのピークを検出した蛍光励起スペクトルは、それぞれ異なることが示された。

上記の結果と蛍光スペクトルの励起波長依存性の測定結果から、DEMFとDMMFに対して構造変化(q)に沿ったモデルポテンシャルを考える(図4(a),(b))。DEMFとDMMFの S_1 状態は、それぞれ三極小型と二極小型で表され、これらに対応する S_0 状態は単一極小型と二極小型ポテンシャルで表わされる。図4中のA-Eは S_1 状態において構造の異なる分子のポテンシャル極小からの遷移を示しており、それぞれ蛍光スペクトルの中のバンドA-Eに対応している。孤立状態においては、DEMFとDMMFの幾何構造が類似しているにもかかわらず、DMMFにおいてのみピークEが観測されている。その理由としてDEMFにおいては、DMMFのEに対応する構造への変化が起こりにくいことによると考えられる。すなわち、このような構造変化には大きなポテンシャル障壁が存在するため起こりにくいことが推定される。

X線結晶構造解析から得られた結晶構造を図5に示す。DEMF微結晶ではジメチルアミノ基よりかさ高いジェチルアミノ基が芳香環に近い位置に存在する。光励起されたDEMFと隣接するDEMFとの間に強い分子間相互作用が生じ、ジェチルアミノ基のねじれ振動やC-C結合で繋がれた2つの芳香環のねじれ振動が妨げられるためDMMFのEに対応するDEMFの構造変化は起こりにくいと推察される。これに対して、DMMFの場合には、光励起されたDMMFのジメチルアミノ基と隣接するDMMFの分子間相互作用が小さいために、構造変化が比較的容易に起こると考えられる。

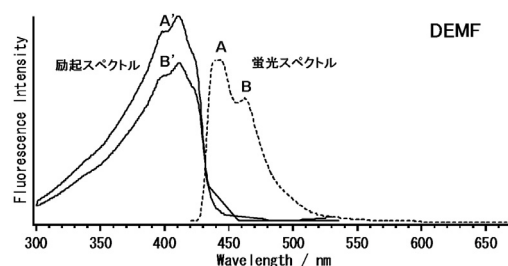


図2. 77KにおけるDEMF微結晶の蛍光スペクトル(403nm励起,破線), 蛍光励起スペクトル(実線).

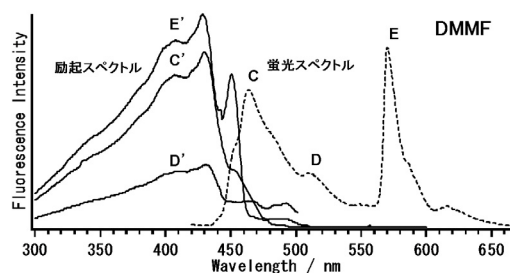


図3. 77KにおけるDMMF微結晶の蛍光スペクトル(403nm励起,破線), 蛍光励起スペクトル(実線).

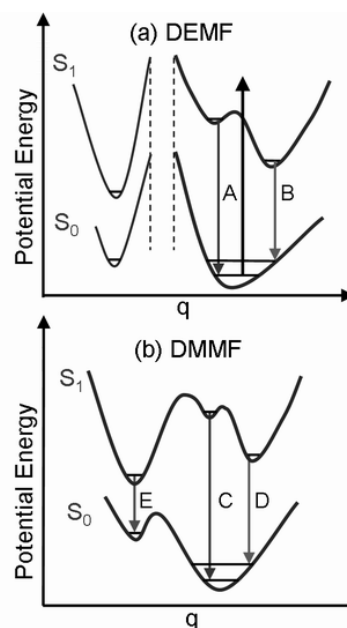


図4. 微結晶状態におけるポテンシャル曲線 (a) DEMF, (b) DMMF.

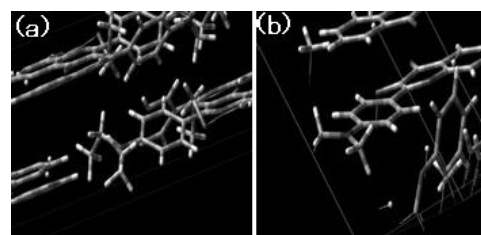


図5. 2つの分子の結晶構造 (a) DEMF, (b) DMMF.