

## ベンゾフラザン誘導体における円錐型交差

(日大院・工\* 日大・工\*\*) ○小林 仁志\*、奥山 克彦\*\*

【序論】蛍光プローブ試薬のひとつとして研究されているベンゾフラザン誘導体は、それ自身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という特性をもっている<sup>(1)</sup>。我々は、これを分光学的に解明するため、昨年まで、無置換のベンゾフラザンに加え、わずかながら蛍光性をもつ 5-メトキシ体の研究を行ってきた。2008 年には無置換体と 5-メトキシ体の気相吸収スペクトルと 5-メトキシ体の Jet 中の蛍光励起スペクトル、2009 年には 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定を行っており、これらの解析から 5-メトキシ体について特定の振動に起因する蛍光量子収率の顕著な減少を確認し、その緩和過程が円錐型交差である可能性を見出した<sup>(2)(3)</sup>。しかし、この現象がすべての誘導体に共通のものであるか、または 5-メトキシ体のみによるものなのかを判定するためには、他の誘導体について、同様な解析を行う必要がある。

今回、我々は入手できる試料の中で比較的蛍光性の高い 5-アミノ体について、気相吸収スペクトルおよび Jet 中の蛍光励起スペクトルの測定を行ったので、その結果を報告したい。

【実験方法】5-アミノ体の気相吸収スペクトルは真空のセル中に試料 (Matrix Scientific 社製) を封入し、高温に加熱して測定した。蛍光励起スペクトルでは、130°C に加熱した試料 (Matrix Scientific 社製) 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 スチリル 8、スチリル 7、ピリジン 1) の 2 倍波を励起光源として測定した。

5-メトキシ体の (1+1') イオン化スペクトルの測定では、80°C に加熱した試料 (Aldrich 社製 純度 97%) に 5 atm の He ガスを混合して Jet を発生させ、励起光源には YAG レーザー励起の色素レーザー (色素 DCM) の 2 倍波を用いた。このレーザー光に対して共軸条件で ArF レーザーを反対側から入射することによりイオンを発生させ、TOF 領域を飛行させた後に検出した。

## 【結果と考察】1. 5-アミノ体の気相吸収スペクトル

Fig. 1 に 5-アミノ体 (上) と 5-メトキシ体 (下) の気相吸収スペクトルを示す。5-アミノ体の 0-0 band は約 26860 cm<sup>-1</sup> に観測され、そこから約 400 cm<sup>-1</sup> 間隔のプログレッションが現れている。同様なプログレッションは、5-メトキシ体でも観測されていることから分子骨格に関わる振動であると考えられる。さらに、両分子を比較すると S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> 吸収帯はほぼ同じ位置にあるのに対して、S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> 吸収帯を見ると、5-アミノ体では 5-メトキシ体より大きくレッドシフトしており、S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> エネルギーギャップが約 3000 cm<sup>-1</sup> ほど大きくなっていることが確認できた。

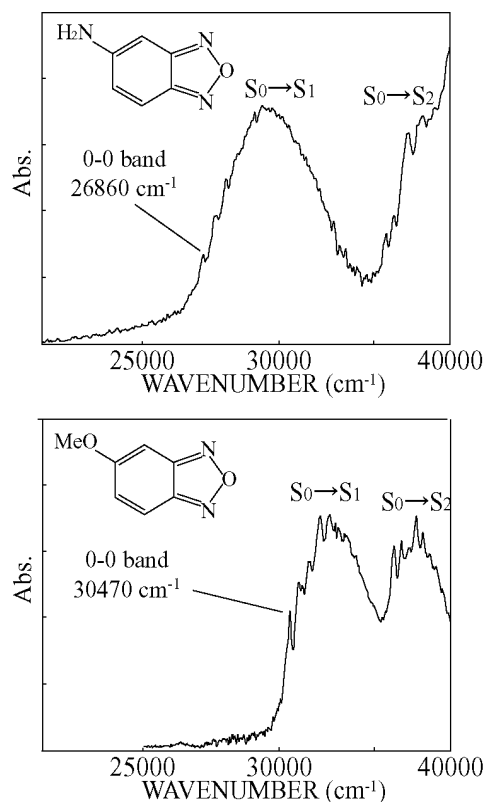


Fig. 1 5-アミノ体 (上) と 5-メトキシ体 (下) の気相吸収スペクトル

## 2. 5-アミノ体の蛍光励起スペクトル

Fig. 2 に Jet 中で観測された  $S_0$ - $S_1$  電子遷移領域における、5-アミノ体 (a) と 5-メトキシ体 (b) の蛍光励起スペクトルおよび 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトル (c) を、0-0 band をそろえて、振動過剰エネルギーに対して示す。なお、5-アミノ体の Jet 中の蛍光励起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になる。まず、(a) のスペクトルに注目すると、0-0 band が  $26864\text{ cm}^{-1}$  に観測され、多数の振電遷移が現れている。特に、 $413\text{ cm}^{-1}$  の振電遷移は 0-0 band の 2 倍ほどの強度をもち、プログレッションを形成して現れている。これは、5-アミノ体が電子励起によりこの振動の方向に分子変形を引き起こしていることを示している。また、(a) では (b) で見られたような特定の領域での急激な蛍光量子収率の低下はなかった。このことから、5-アミノ体では 5-メトキシ体のような円錐型交差がこの観測領域にないと考えられる。さらに、(a) と (c) に現れている振動構造を比較したところ、強度分布や振動数間隔などで類似する点が見られることから、これらの振電遷移は主にベンゾフラザン骨格に関わる共通のものであることが考えられる。

また、ここには示していないが、5-メトキシ体の ( $1+1'$ ) イオン化スペクトルを測定したところ、強度比は (c) ではなく、むしろ (b) と非常に酷似したものが得られた。この事実は、電子励起状態において、蛍光遷移のみならず、イオン化遷移をも妨げる比較的早い緩和が起こっていることを示している。さらに、緩和先が ArF レーザー ( $6.43\text{ eV} : 51813\text{ cm}^{-1}$ ) の一光子ではイオン化できないことから、項間交差が起きている可能性は低い。また、観測中にフラグメンテーションイオンは一切検出されなかった。以上のことから、この緩和過程は光解裂反応であり、生成物は電子励起されていない分子種であることが考えられる。

今後は、5-アミノ体についても 5-メトキシ体と同様にホールバーニング法や多光子イオン化法による観測を行ない、その解析結果を加えてこの分子系の蛍光量子収率の減少と円錐型交差の関係性について議論したいと考えている。

### 【参考文献】

- (1) K. Imai, T. Toyooka and H. Miyano, *Analyst.*, 1984, **109**, 1365.
- (2) 小林 仁志、田中 誠一、奥山 克彦 2008 年 分子科学討論会 3P048
- (3) 小林 仁志、田中 誠一、奥山 克彦 2009 年 分子科学討論会 3A15

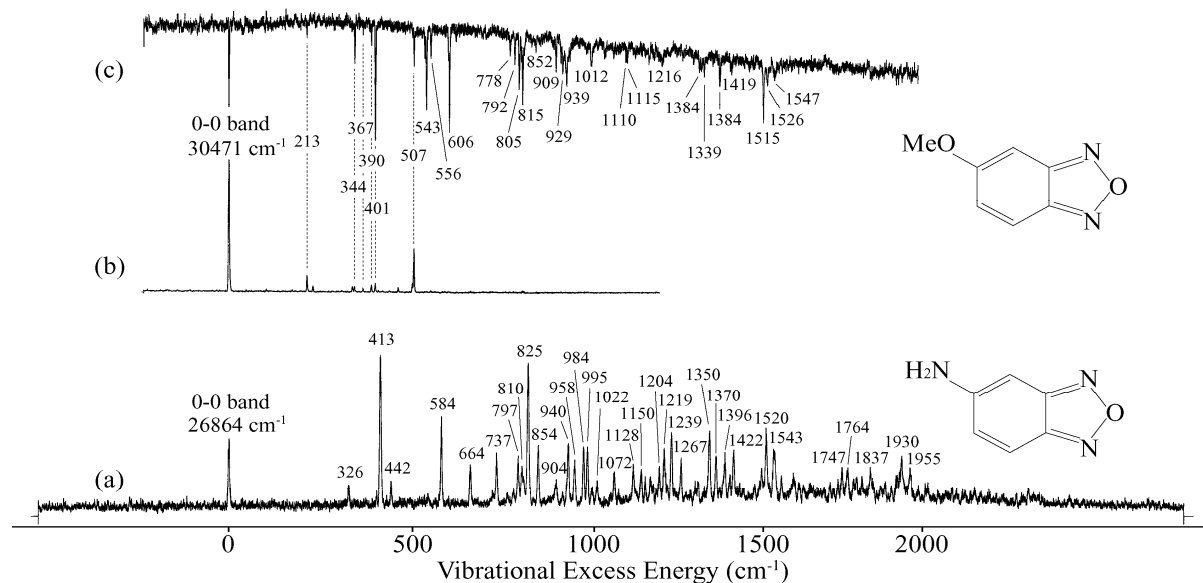


Fig. 2 5-アミノ体 (a) と 5-メトキシ体 (b) の Jet 中の蛍光励起スペクトル  
及び 5-メトキシ体の UV-UV ホールバーニングスペクトル (c)