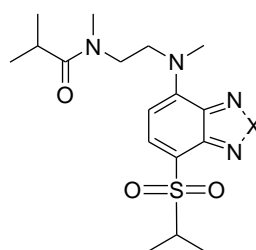


環境応答型蛍光特性を有するベンゾチアゾール類、
ベンゾセレナジアゾール類の励起状態緩和過程

(群馬大院工*、東大院薬**) ○木村幸樹*, 吉原利忠*, 内山聖一**, 飛田成史*

【序】ベンゾオキサジアゾールの4,7位にそれぞれ電子供与性基及び電子吸引性基を導入した誘導体は、可視光領域に吸収・蛍光を示し、また蛍光特性が周辺環境に対して変化し、分子サイズも比較的小さいことから生体内における微環境センシングに多く用いられている¹⁾。我々は、ベンゾオキサジアゾールのオキサジアゾール環2位の酸素を硫黄やセレンに置換することで、アセトニトリル中において蛍光特性が変化し、特にセレンが導入された化合物では酸素が導入された化合物に比べ、最大蛍光波長が60-70nm長波長シフトすることを報告している²⁾。本研究では、この環境応答特性を有するベンゾオキサジアゾール類の一つであるDBD-IA(Fig. 1)のオキサジアゾール環中の酸素を、硫黄、セレンにそれぞれ置換したベンゾチアゾール誘導体(DBThD-IA, Fig. 1)、ベンゾセレナジアゾール誘導体(DBSeD-IA, Fig. 1)を合成し、様々な溶媒中における光物理特性の違いについて明らかにした。

【結果と考察】Fig. 2にDBD-IA、DBThD-IA、DBSeD-IAの*n*-Hex、MeCN、MeOH、H₂O中の吸収(波線)、蛍光(実線)スペクトルを示す。各化合物とも蛍光スペクトルは、*n*-Hex中とMeCN中を比べると誘電率のより大きいMeCN中の方がレッドシフトしている。これは、最低励起一重項状態が溶媒の



DBD-IA : X = O
DBThD-IA : X = S
DBSeD-IA : X = Se

Fig. 1 Structures of the compounds used in this study.

極性により安定化を受けるためである。また、溶媒の誘電率がほとんど変わらないMeCN中とMeOH中の蛍光極大波長を比べると、プロトン性溶媒であるMeOH中の方が大きくレッドシフトを示している。これは、水素結合の形成も励起状態の安定化に寄与することを示している。

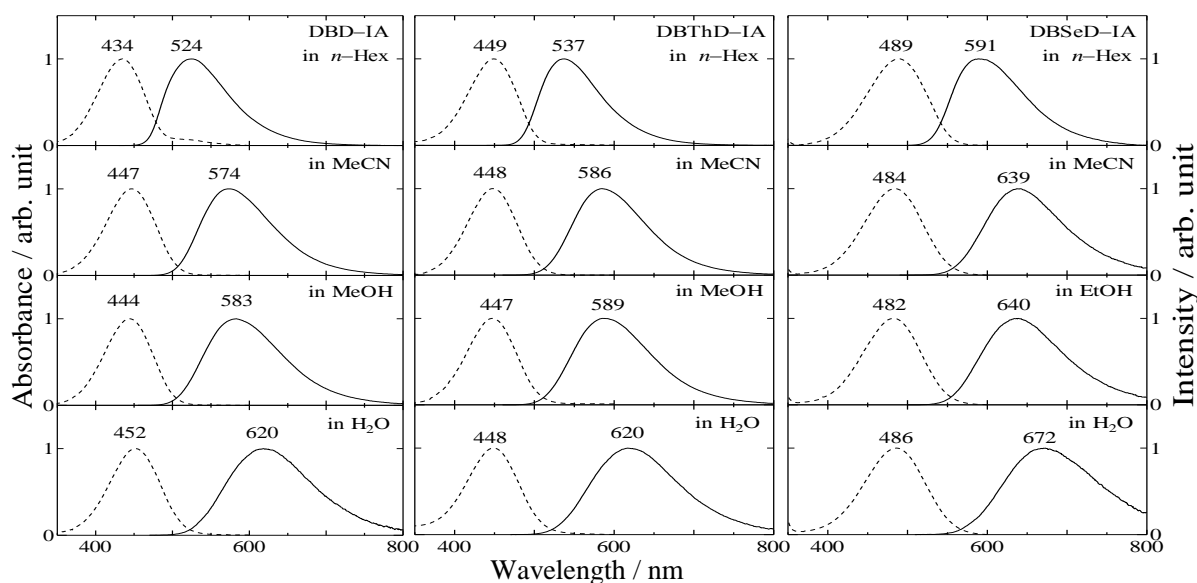


Fig. 2 Absorption and fluorescence spectra of DBD-IA, DBThD-IA and DBSeD-IA in several solvents.

Table 1 に各化合物の光物理パラメータを示す。いずれの化合物も蛍光量子収率(Φ_f)、蛍光寿命(τ_f)の値は溶媒の誘電率・プロトンドナー性が増加するにつれて小さくなっている。これは、無放射速度定数(k_{nr})が増加し、蛍光以外の緩和過程が優先的に起こっているためである。また、プロトン性溶媒中における大きな k_{nr} 値は、水素結合の寄与によるものである。

Table 1 Photophysical parameters of DBD-IA, DBThD-IA and DBSeD-IA in solutions at R T.

Solvent	DBD-IA			DBThD-IA			DBSeD-IA		
	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$	Φ_f	$\tau_f /$ ns	$k_{nr} /$ $10^7 s^{-1}$
<i>n</i> -Hex	0.71	17.3	1.6	0.81	25.2	0.8	0.24	12.1	6.9
MeCN	0.57	17.8	2.4	0.49	21.6	2.4	0.089	5.7	16
MeOH	0.05	9.3	8.3	0.27	12.9	5.7	0.038	2.7	36
H ₂ O	0.023	1.1	87	0.033	2.0	48	0.0046	0.42	239

Fig. 3 に各化合物の *n*-Hex、ジブチルエーテル、ジエチルエーテル、酢酸エチル、ブチロニトリル、MeCN、EtOH、トリフルオロエタノール、MeOH、H₂O 中における蛍光極大波数($\bar{\nu}_{max}$)に対する $\ln k_{nr}$ のプロットを示す。プロットの解析は以下に示す energy gap law の式を用いて行った。

$$\ln k_{nr} = \ln A - \alpha \bar{\nu}_{max}$$

グラフより、プロトン性溶媒中におけるプロットは、非プロトン性溶媒中のプロットより求めた直線からいずれも上側に外れる結果となった。これは、 k_{nr} 値の増大に水素結合が寄与していることを示している。また、非プロトン性溶媒中のプロットより求めた直線の傾き(α)は、全ての化合物でほぼ等しい値を示した。このことより、これらの化合物の無放射緩和速度の増大は、energy gap law の寄与が支配的であると考えられる。無放射緩和過程において、内部変換と項間交差のどちらが優先的であるかは、時間分解光音響分光法を用いて現在検討中であり、発表にて報告する。

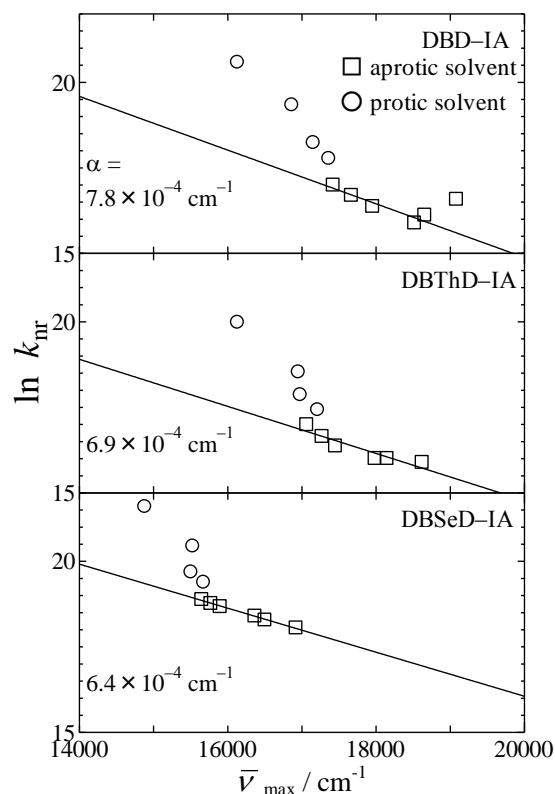


Fig.3 Plots of $\ln k_{nr}$ as a function of fluorescence maximum wavenumber.

【参考文献】

- 1) C. Gota, S. Uchiyama, T. Yoshihara, S. Tobita, and T. Ohwada, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2829 (2008).
- 2) 内山聖一, 郷田千恵, 分析化学討論会 2008