

## 時間分解蛍光分光法を用いたトリフィリンの励起状態ダイナミクスの研究

(神戸大院理\*, 神戸大分子フォト\*\*, 愛媛大院理工\*\*\*)

○飯間雄介\*, 富永圭介\*\*, 秋本誠志\*\*, 山田容子\*\*\*, 葛原大軌\*\*\*

## 1. 背景

ポルフィリン類は、置換基等によって環内のピロール間の距離が異なるため、分子内のプロトン移動速度が変化する結果、分子内プロトン移動の発光性への寄与が変わると予想される。ポルフィリンの異性体であるポルフィセン(図 1)は、ポルフィリンよりもピロール間の距離が近いため、プロトン移動速度が速く、光励起後、プロトン移動を引き金に無輻射失活することが Waluk により報告された<sup>1)</sup>。本研究ではポルフィセン同様、ピロール間の距離が近いトリフィリン[1,2,2](Tp)について、時間分解蛍光分光法を用いて、分子内プロトン移動の発光性への影響を調べた。

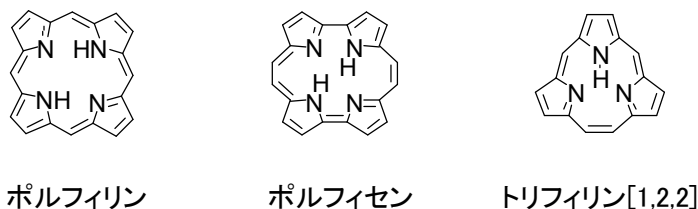


図 1: ポルフィリン類の構造式

## 2. 実験

置換基の異なる Tp1, 2, 3 は文献 2 に準じて合成した(図 2)。吸収・蛍光スペクトル、蛍光量子収率は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を溶媒にして測定した。蛍光減衰は単一光子係数法により測定し、装置応答関数とのデコンボリューションにより時定数を算定した( $\lambda_{ex}=398$  nm, 溶媒:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)。Tp1 はアップコンバージョン法でも測定し、Soret バンド励起後の緩和過程を、また偏光測定により分子内のプロトン移動速度を調べた。

(溶媒: 2-Methyl tetrahydrofuran(2MTHF);  $\lambda_{ex}=415$  nm,  $\lambda_{em}=560, 590, 630$  nm)

## 3. 結果と考察

Tp1, 2, 3 の吸収、蛍光スペクトルを図 2 に示す。吸収および蛍光スペクトルは、ポルフィリンに類似した、Soret バンド(414 nm)、Q バンド(523, 578 nm)、Q 由来の発光バンド(590, 630 nm)を示した(波長は全て Tp1 を例に記載)。文献 2 の Tp1 の MCD スペクトルから、578 nm のバンドは S<sub>0</sub>→B1 遷移、523 nm のバンドは S<sub>0</sub>→B2 遷移、414nm のバンドは S<sub>0</sub>→L1 および S<sub>0</sub>→L2 遷移とそれぞれ帰属できる。

Tp の蛍光量子収率および蛍光寿命の

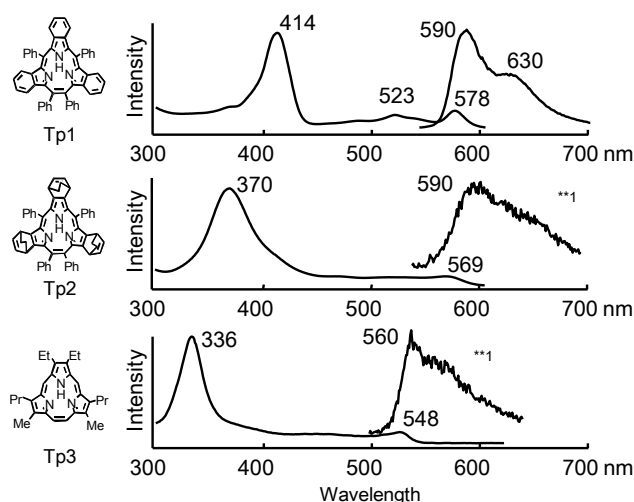


図 2: Tp1, 2, 3 の構造式および吸収・蛍光スペクトル

(溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, \*\*\*0.2 ns 以下のスペクトル(単一光子係数法))

測定結果を表 1 に示す。Tp は置換基によって量子収率が 0.05 ~ 0.001 以下、蛍光寿命は 76 ps から 18 ps となった。Tp は、Tp1, 2, 3 の順で環の平面性が低いことから(X 線構造解析)、平面性が低い程、無輻射失活過程が増加し、蛍光量子収率を低下させていると考えている。

表 1: Tp の蛍光量子収率および寿命<sup>\*\*1</sup>

	蛍光量子収率 <sup>**2</sup>	蛍光寿命 $\tau_f$ <sup>**3</sup>
Tp1	0.05	76 ps
Tp2	<0.001	32 ps(99.9%), 2.6 ns(0.1%)
Tp3	<0.001	18 ps(99.9%), 2.3 ns(0.1%)

<sup>\*\*1</sup> 溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 室温;  $\lambda_{ex}$ =Soret バンドの極大波長

<sup>\*\*2</sup> 絶対蛍光量子収率測定; <sup>\*\*3</sup> 単一光子係数法

アップコンバージョン法により測定した、Tp1 の蛍光減衰を図 3 に示す。Soret バンド励起し( $\lambda_{ex}$ =415 nm)、B2 状態( $\lambda_{em}$ =560)、B1 状態 ( $\lambda_{em}$ =590, 630 nm)か

らの発光を観測し、それぞれの減衰を 2 つの指数関数でグローバル解析した結果、図 3 右に示す時定数が得られた。L2, L1→B2 遷移は、 $\lambda_{em}$ =560 nm の蛍光減衰にライズ成分が見られないことから、装置の時間分解能よりも早い時間(<30fs)に起こると判断される。3.7 ps の成分が、 $\lambda_{em}$ =560 nm で減衰し、 $\lambda_{em}$ =630 nm で立ち上がりの成分として示されることから、3.7 ps の時定数は B1→B2 遷移の時定数と解釈できる。残る 0.16, 12 ps の成分については、B1 での振動緩和の時定数と考えている。

Tp1 の蛍光異方性減衰 $r(t)$ を図 4 に示す(アップコンバージョン法で測定)。測定には、2MTHF、DMSO の 2 つの溶媒を用いた。いずれの溶媒においても  $r(t)$ は約 0.1 から減衰し、単一の指数関数と定数の和で再現できた。上述の蛍光寿命の結果から、L2, L1→B1 遷移が装置の時間分解能よりも速い(<30 fs)と解釈されるため、 $r(0)$ ~0.1 は、L2, L1→B2 間の遷移により、本来の 0.4 から低下していると解釈できる。 $r(t)$ の時定数は、分子回転および分子内プロトン移動速度により記述できると考えられる。S/N 比が十分ではないが、低粘性の 2MTHF よりも高粘性の DMSO の方が速い減衰を示すことから、両溶媒間の時定数の差は分子回転の速度の差異では説明できず、分子内のプロトン移動速度が溶媒に依存し、DMSO 中の方がプロトン移動が速いと考えている。高粘性の溶媒で  $r(t)$ を測定することで、分子の回転を止め、プロトン移動を選択的に観測することで、溶媒によるプロトン移動の影響および発光性との関連性を調べる予定である。

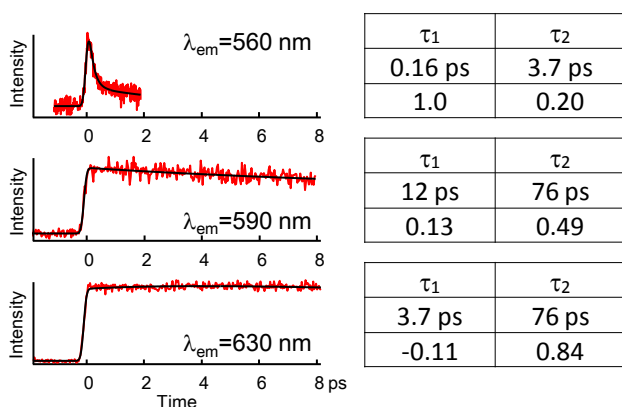


図 3: Tp1 の蛍光減衰(図右:時定数と指数関数の係数;  
 $\lambda_{ex}$ =415 nm,  $\lambda_{em}$ =560, 590, 630 nm; 溶媒:2MTHF, 室温)

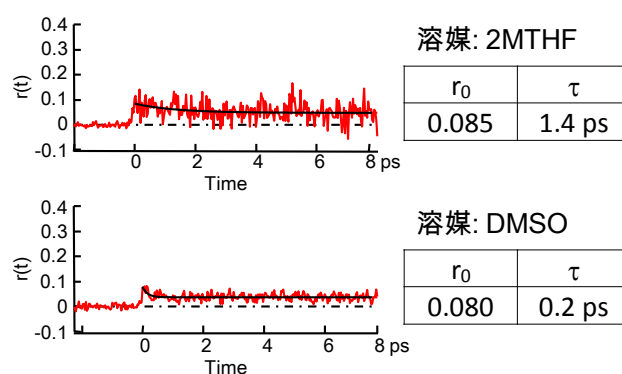


図 4: Tp1 の蛍光異方性減衰  
( $\lambda_{ex}$ =415 nm,  $\lambda_{em}$ =590 nm, 室温)

参考文献: <sup>1)</sup> A. L. Sobolewski, M. Gil, J. Dobkowski, J. Waluk *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 7714.

<sup>2)</sup> Z. L. Xue, Z. Shen, J. Mack, D. Kuzuhara, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, X. Z. You, N. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16478.