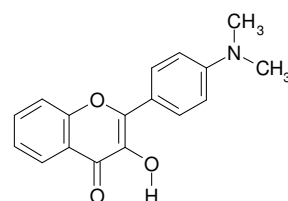


4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone の電荷移動と分子内プロトン移動の環境依存性と電場効果

(九大院理¹・愛教大理²・北大電子研³) ○清田 一穂¹, 日野 和之², 中野 博文²,
中島 清彦², 中林 孝和³, 太田信廣³, 関谷 博¹

【序論】電荷移動反応(CT), プロトン移動反応(PT)は最も基礎的な反応であり, その研究は溶液や生体系における複雑な反応の解明に有用である。これらの反応は, 分子間相互作用に大きな影響を受ける。当グループでは, 結晶状態において分子間相互作用によって束縛された分子の特異なダイナミクスを調査してきた。今回, 対象とした 4'-N,N-dimethylamino-3-hydroxyflavone (DMHF) は, 極性溶媒中で CT および PT 反応が生じる分子として注目されている。DMHF は励起状態において大きな双極子モーメントをもつ。そのため, 極性分子との強い分子間相互作用によって CT および PT 反応に大きな影響が出現すると予測される。本研究では, 溶液状態, PMMA 薄膜状態, 及び結晶状態における DMHF の電子スペクトルの測定を行い, 分子間相互作用が励起状態ダイナミクスに及ぼす効果について調査した。



【実験】蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルは, 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。結晶状態およびアセトニトリル溶液中の DMHF の蛍光スペクトルを 77K-293K で測定した。PMMA 薄膜中の分子の電場効果は室温にて行い, 電場の印加による吸収スペクトルの変化から基底状態と励起状態の双極子モーメントの差を測定した。

【結果と考察】図 1 に常温におけるヘキサン溶液, アセトニトリル溶液, PMMA 薄膜中の DMHF の蛍光スペクトルを示す。ヘキサン溶液中 550 nm のピークとアセトニトリル溶液中の 570 nm のピークは PT によって生成した互変異性体の励起状態からの発光, アセトニトリル中の 510 nm のピークは CT 発光に帰属される[1]。CT 発光が観測されるかどうかは溶媒の極性に依存する。PMMA 薄膜中では PT 発光と弱い CT 発光が観測されており, PMMA 薄膜中の DMHF が極性の小さな環境に存在することを示唆している。

図 2 に, アセトニトリル溶液における蛍光スペクトルの温度依存性を示す。アセトニトリルの融点は 228K と報告されている。溶媒が凝固する前後で DMHF 蛍光スペクトルの挙動が異なっている。凝固点より高温では, 温度の低下に伴い蛍光強度が著しく増加するとともに, 室温で 510nm に観測されている CT 蛍光のピークが次第にレッドシフトしている。これは, 温度の低下とともに溶媒の極性が変化するだけでなく, 無輻射遷移速度が減少しているためと推定される。一方, 570nm 付近の PT 発

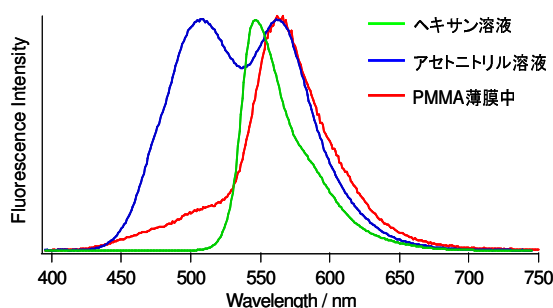


図 1. 常温における DMHF の蛍光スペクトル

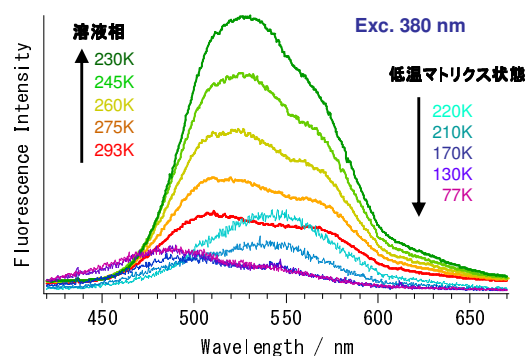


図 2. アセトニトリル溶液(融点 228K)における DMHF 蛍光スペクトルの温度依存性

光の強度変化は CT 発光と類似しているが、ピーク波長のシフトは殆ど見られない。凝固点以下に注目すると、PT 発光が消滅し、210K で 550 nm 付近までレッドシフトしている CT 発光が 170K では極めて弱くなり、代わりに 480nm に新たなピークが出現している。この結果は、DMHF 励起状態ポテンシャルに安定な CT 状態の極小とは別の極小が存在することを示唆している。図 3 には溶液相と低温マトリクス状態の DMHF のポテンシャル曲線の違いをモデル図で示した。

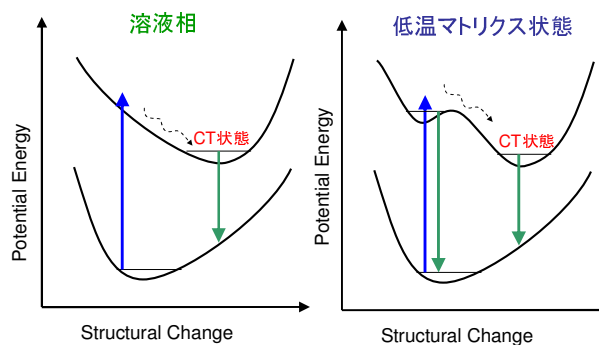


図 3. アセトニトリル中の DMHF のモデルポテンシャル曲線

次に微結晶状態における DMHF の蛍光スペクトル温度依存性を示す(図 4)。アセトニトリル溶液相と同様に温度の低下とともに蛍光強度の増加がみられた。530 - 650 nm 領域に CT 発光に観測され、アセトニトリル固相と同様に二つの発光領域(450 - 510 nm, 530 - 650 nm)が存在することが分かった。二つの発光領域が存在する点において、DMHF 微結晶のポテンシャル曲線は、図 3 に示したマトリクス中の DMHF のポテンシャル曲線と類似している。しかしながら、バンドパターンの違いから、低温アセトニトリルマトリクスと微結晶状態では安定構造には違いがあると考えられる。

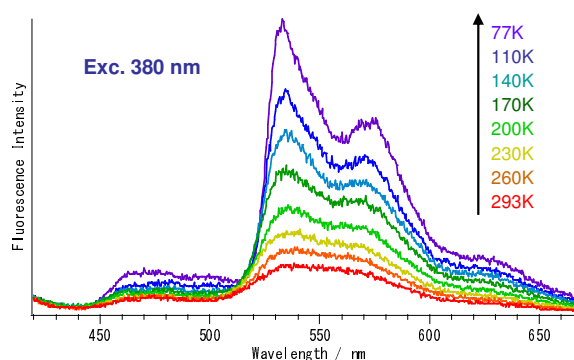


図 4. 微結晶状態における DMHF 蛍光スペクトルの温度依存性 (励起波長 380 nm)

DMHF の蛍光スペクトルが分子環境に著しく依存する理由を調査するために PMMA 薄膜中の電子スペクトルの電場効果から DMHF の電気双極子モーメントの測定を行った。図 5 に PMMA 薄膜中における DMHF

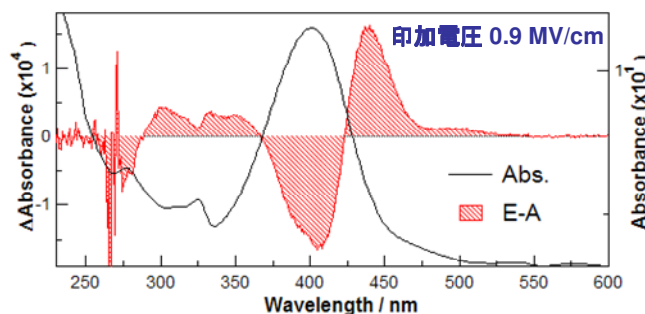


図 5. PMMA 薄膜中における DMHF 吸収の電場効果

の吸収スペクトルの電場効果を示す。電場の印加により、電場吸収スペクトル(E-A)で示されているように、吸収の増減が波長領域に依存していることが分かる。電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルのゼロ次、一次、二次微分の線形結合で再現された。そのうち二次微分の寄与の大きさから、光励起に伴う永久双極子モーメントの変化量が 10 D と見積もられた。したがって、DMHF が極性環境において励起されると、大きな分子間相互作用を受ける。また、DMHF は、図 6 に示したように、ジメチルアミノ基と二つの芳香環の間のねじれが起きやすい分子である[2]。これらの二つの要因によって、強い分子間相互作用の存在下において、DMHF の構造と電子分布が励起状態と基底状態で大きく異なることが、電子スペクトルの著しい環境依存性の原因と考えられる。

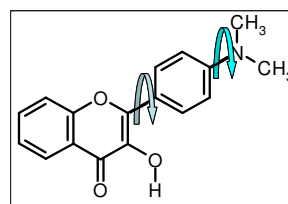


図 6. DMHF の光励起に伴う構造変化

【参考文献】

- [1] T. C. Swinney, D. F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **99**, 1, 211 (1993)
- [2] G. A. Brucker, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **92**, 3805 (1988)