

4P-027

3-ヒドロキシフラボン誘導体結晶の特異な発光スペクトルの起源

(九大院理¹, 愛知教育大², 佐賀大理工³) 清田 一穂¹, 古川 一輝¹, 日野 和之²,
中野 博文², 中島 清彦², 中島謙一³, 関谷 博¹

Origin of anomalous emission spectra of derivatives of 3-hydroxyflavone crystals

(Kyushu Univ.¹, Aichi Univ. of Edu.², Saga Univ.³) Issui Kiyota¹, Kazuki Furukawa¹,
Kazuyuki Hino², Hirofumi Nakano², Kiyohiko Nakajima², Kenichi Nakashima³, Hiroshi Sekiya¹

【序】分子構造の変化が容易な有機分子の結晶を光励起すると、分子間相互作用によって分子の構造変化が妨げられる。したがって、結晶中の励起分子の挙動は、孤立気相や励起された溶質分子の周囲の溶媒分子の再配向が可能な溶液中とは著しく異なることが期待される。励起状態プロトン移動が生じる3-hydroxyflavone の誘導体である4'-*N,N*-dimethylamino-3-methoxyflavone (DMMF) と4'-*N,N*-diethylamino-3-methoxyflavone (DEMF) (図1) は、溶液中では分子内電荷移動 (ICT) によるブロードな発光スペクトルを示し、2つの分子のスペクトルは互いに類似している。ところが、DMMF結晶とDEMF結晶の蛍光スペクトルは、溶液中のスペクトルと発光波長領域と形状が著しく異なる。なぜ、結晶において特異な蛍光スペクトルが観測されるかについて調査した。

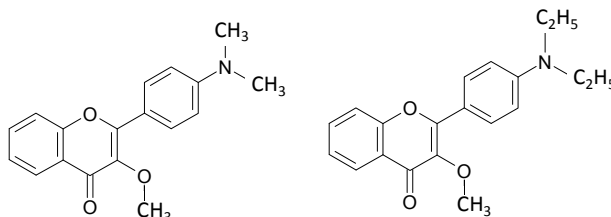


図1 DMMF (左) とDEMF (右) の構造

【実験】DMMF結晶とDEMF結晶は再結晶によって得た。キセノン光源からの光を分光して試料の励起に用いた。蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを77 Kから室温の範囲で測定した。室温における蛍光寿命は、ナノ秒フラッシュランプ励起時間相関単一光子計数法による蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクスOB920型) を用いて測定した。

【結果・考察】図2にDMMF結晶の蛍光スペクトルの温度変化を示す。蛍光スペクトルには3つのピーク (I-III) が観測されており、570 nmのピーク (I) はアセトニトリル中の蛍光スペクトルよりも更にレッドシフトしている。蛍光スペクトルにおいて、3つのピークが異なる温度変化を示すことから、蛍光は3つの状態からの遷移と考えられる。図3に400 nm励起で観測したDEMFの蛍光スペクトルの温度変化を示す。室温では、蛍光ピークは460 nmに観測されているが、温度が低下すると440 nmと465 nmに2つのピーク (I, II) が出現する。しかしながら、DMMF結晶において観測されているピーク (III) の波長領域には蛍光が観測されない。この

ように、結晶においては、溶液中とは極めて異なる蛍光スペクトルが観測される。

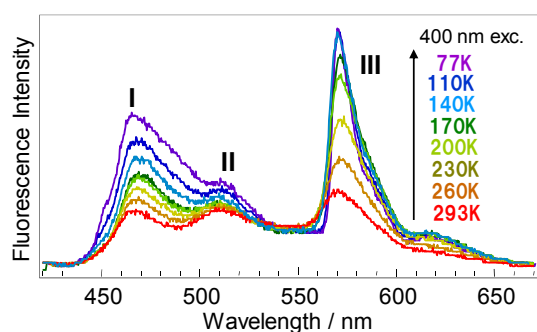


図2 DMMF結晶の蛍光スペクトル

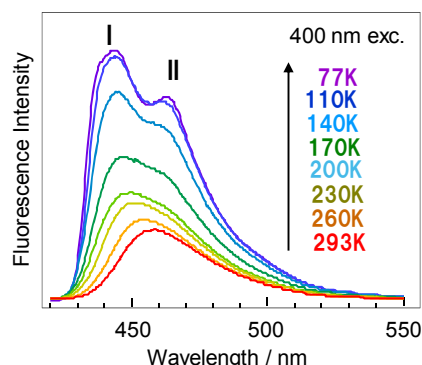


図3 DEMF結晶の蛍光スペクトル

蛍光分光から推定される結晶中のDMMFのポテンシャル曲線の形状を図4に示す。結晶中でDMMF分子が光励起されると、ジメチルアミノ基のねじれによりコンフォメーション変化が生じ、これに伴い、双極子モーメントも変化する。励起されたDMMFの双極子モーメントがかなり大きい (~10D) ので、周囲の分子との間の異方的な双極子-双極子相互作用が主な分子間相互作用となる。そのため、溶液中と異なり、光励起後のコンフォメーション変化に応じて励起状態エネルギーに顕著な変化が生じるので、複数のポテンシャル極小が出現する。DMMFとDEMFの励起状態ポテンシャル曲線の形状を、それぞれ3極小型、2極小型と考えると電子スペクトルの結果を矛盾なく説明できる。

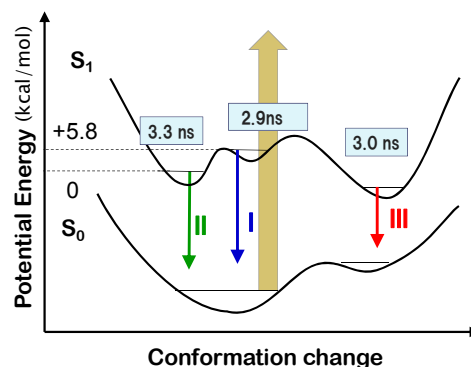


図4 DMMFのポテンシャルエネルギー曲線のモデル

室温において、DMMF結晶を338.5 nmで励起し、蛍光ピーク (I-III) を検出した場合の蛍光寿命は、それぞれ2.9 ns、3.3 ns、3.0 nsであった。一方、室温において、DEMFの440 nmまたは470 nmの蛍光を検出した場合の蛍光減衰曲線は、どちらも二重指数関数で表され、1.5 ns、3.1 nsの寿命が得られた。ポテンシャル極小の数に対応してDMMFの蛍光寿命は3成分、DEMFの蛍光寿命は2成分となっている。それぞれの分子のポテンシャル極小から生じる蛍光寿命の差が小さいことは、図4のように複数の極小が同じS₁状態のポテンシャル曲線上に存在するモデルと一致する。

DMMFとDEMFのポテンシャル曲線の違いは、DMMFにおいては、ジメチルアミノ基のねじれ運動が隣接する分子によって殆ど妨げられないのに対して、DEMFにおいては、かさ高いジエチルアミノ基のねじれ運動が隣接する分子により妨げられ、DMMFのピーク IIIを与えるような大きなコンフォメーション変化が起きないためと推察される。今後、理論研究により、結晶中の分子間相互作用について調査することが重要である。