

フラボノール誘導体の励起状態ダイナミクス

(東工大資源研・法政大情*)○蛭間愛美、岡洋介、鈴木亜弥、久保田純、狩野覚、和田昭英

【序論】フラボノール誘導体の

4'-(diethylamino)-3-hydroxyflavone(DEA-3HF)

は、溶媒に依存して、電子励起状態における分子内プロトン移動 (Excited-state

intramolecular proton-transfer:ESIPT) 反応及

び分子内電子移動 (Excited-state

intramolecular charge-transfer:ESICT) 反応を

起こし蛍光を発する(Fig.1)[1]。その際、これ

らの反応ダイナミクスに、溶媒との相互作用

や、分子内電子移動反応の際に起こる

4'-diethylamino 基の β -phenyl 基に対する

ねじれが、影響を及ぼす。この性質を利用し

て、例えば生体膜やたんぱく質中での環境の

性質や変化をモニターするような生物化学分野への応用も研究されている。本研究では特に、励起直後の超高速ダイナミクスを明らかにするために、ESICT 反応が起きるメタノール溶媒中での 4'-(diethylamino)-3-hydroxyflavone の挙動を、フェムト秒過渡吸収法及びカーゲート法にて検討したので報告する。

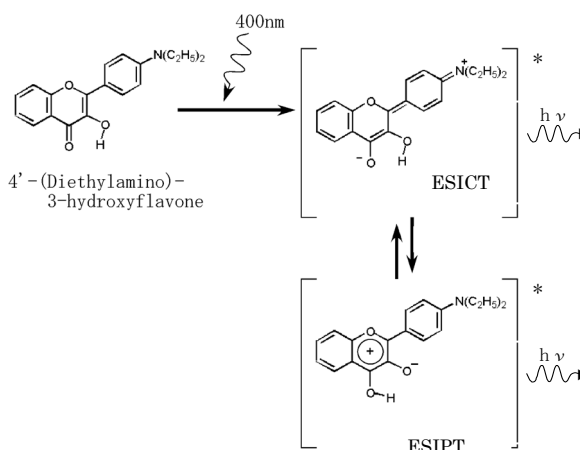


Fig.1 DEA-3HF の反応スキーム

【実験】 DEA-3HF は o-hydroxyacetophenone と 4'-(diethylamino)benzaldehyde を出発物質とし、Algar-Flynn-Oyamada 反応を経て合成した。溶媒に DEA-3HF を 7.5mM 溶かし、厚さ 1mm の石英セルに入れ、脱気処理を施して使用した。過渡吸収法の光源は Ti:Sapphire 再生増幅システムの出力光(波長：800 nm、パルス幅 150 fs、繰り返し：1 kHz、パルス強度：700 μ J) であり、励起光には第二高調波(400 nm)、プローブ光には基本波(800nm)をウォーターフローセルに集光することによって発生する白色光を用いた。このときの時間分解能は $\sim$ 0.6ps である。また、カーゲート法は、基本波(800nm)をカーセル(CS₂)に照射してカーゲートをつくり蛍光を測定した。このときの時間分解能は $\sim$ 2ps である。

【結果・考察】メタノール溶媒中、197K において、過渡吸収法により得られた時間分解過渡スペクトルを Fig.2 に示す。1.5ps 秒後の過渡スペクトルで、ピーク波長が 490nm の発光がみられ、10ps、30ps では、発光のピークが 520nm、540nm と、徐々にレッドシフトしていることがわかる。また、蛍光異方性の測定において $\sim$ 30ps の寿命を持った異方性の変化が観測されたこと、そして基底状態と CT 状態とで、遷移双極子モーメントの方向が 25 度異なることが、N.A.Nemkovich 等による計算[2]から指摘されていることから、観測された発光ピークのレッドシフトは基底状態の構造を引きずったままの電子励起状態をとるフランク・コンドン(FC)準位から電子移動状態への内部変換の様子を示していると考えられる。よって、

1.5ps 後から 30ps 後の過渡スペクトルの変化は、FC 準位からの発光・吸収と CT 準位からの発光・吸収が重なり合い、なおかつ、ダイナミックストークスシフトを起こしているためと考えられる。ダイナミックストークスシフトについては、カーゲート法により得られた蛍光スペクトルの遅延時間とピーク波数の相関プロットから、 $\sim 10\text{ps}$ と $\sim 180\text{ps}$ の時定数を持つ、ダイナミックストークスシフトが確認された。これを Fig.2 の結果と合わせて考えると、 $\sim 10\text{ps}$ は電子励起直後の FC 状態の振動励起準位から振動基底準位への振動緩和であると考察される。 $\sim 180\text{ps}$ のダイナミックストークスシフトは、溶媒の粘性との関係から溶媒分子(メタノール)の再配向によるものであることがわかっている。

FC 準位から CT 準位への緩和時間に関しては、カーゲート法による過渡発光スペクトルに観測されたピーク面積強度の 100ps までの時間変化を 1 成分の指数関数でフィットした結果から、緩和時間として $\sim 30\text{ps}$ の値が得られた。この値は、先に述べた蛍光異方性が示した $\sim 30\text{ps}$ の寿命を持つ異方性の変化とも一致しており、このことから 30ps の時定数を持つ緩和が FC 準位から CT 準位への緩和時間であると帰属される。電子移動状態からは、 $\sim 2\text{ns}$ の時定数で緩和することがわかっている。電子移動反応の活性化自由エネルギーについては、FC 状態から電子移動状態の時定数の温度依存性を測定し、アレニウスの式にあてはめプロットしたところ 5.4kJ/mol と求めた。

今まで得られた結果と考察をもとに、Fig.3 のようなメタノール溶媒中の DEA-3HF のポテンシャルモデルが考察された。まず、400nm の励起光により FC 状態の振動励起状態へ励起され、そこから $\sim 10\text{ps}$ で FC 状態の振動基底状態へ緩和し、その後、 $\sim 30\text{ps}$ で電子移動状態へと内部変換し、 $\sim 2\text{ns}$ で緩和していく様子を示した。現在は、分子内電子移動反応の際、4'-diethylamino 基の β -phenyl 基に対するねじれが、どのような影響を及ぼすかを検討している。

[参考文献] [1] P. T. Chou, M. L. Martinez and J. H. Clements, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 2618.

[2] N.A.Nemkovich et al., *J.Photochem. photobiol.* **2001**, A 139, 53

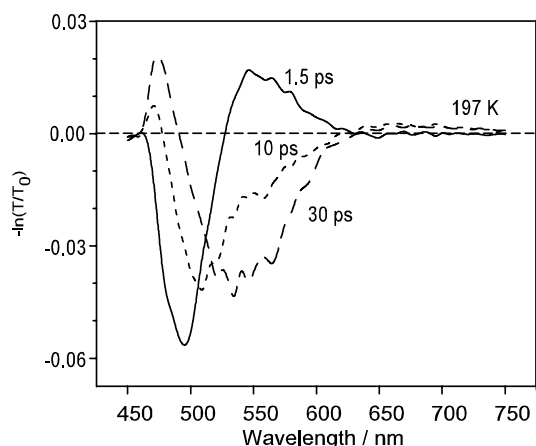


Fig.2 過渡吸収測定による過渡スペクトル

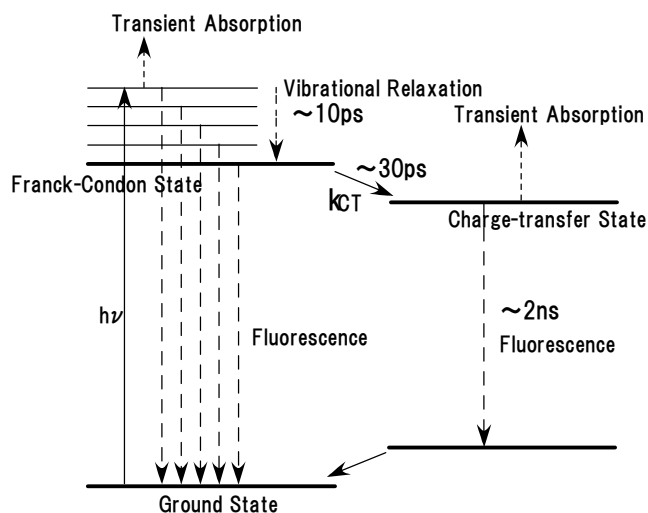


Fig.3 DEA-3HF(メタノール溶媒中)のポテンシャルモデル