

4P094 フラボノール誘導体のピコ秒時間分解蛍光スペクトル
電荷移動・プロトン移動の温度依存性

(東工大資源研¹・法政大情²) 鈴木亜弥¹, 蛭間愛美¹, 狩野覚², 和田昭英¹

【緒言】フラボノール誘導体である 4'-(diethylamino)-3-hydroxyflavone (DEA-3HF) は、常温無極性溶媒中で光励起すると、分子内電荷移動 (Excited state intramolecular charge transfer : ESICT) 反応に引き続いて分子内プロトン移動 (Excited state intramolecular proton transfer : ES IPT) 反応を起こし、各状態からそれぞれ蛍光を示す。フラボノール類似体の中でも、常温無極性溶媒中でこのような性質を示す分子は珍しい。また ES IPT を起こすことから、発光波長と吸収波長で大きくストークスシフトするという特徴があり、これを利用した蛍光プローブなどの生化学分野への応用も研究されている。しかし、これらの反応は反応速度が非常に速く、また溶媒緩和の影響を大きく受けるため、未だ詳細の機構は明らかにされていない。本研究では、2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) 溶液中での DEA-3HF について、主にストリークカメラ蛍光測定法を用いて、90 ~ 293 K の温度領域で時間分解蛍光スペクトルを測定し、励起後の ES ICT 反応・

ES IPT 反応の超高速ダイナミクス及びエネルギーダイアグラムについて検討した。

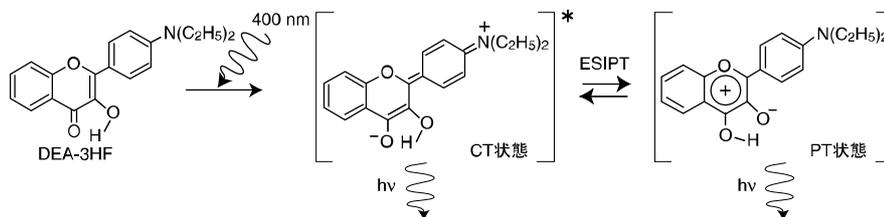


Fig.1 DEA-3HF の反応スキーム

【実験】DEA-3HF を MTHF で溶解し、脱気処理したものをサンプル(濃度 0.75 mM)とした。室温 (293 K) での実験は、Ti:Sapphire Laser 再生増幅システム (波長; 800 nm, パルス幅; 150 fs, 繰り返し; 1 kHz, パルス強度; 0.7 mJ) の基本波をゲート光に、第二高調波 (400 nm) を励起光とし、基本波をカーセル (CS₂) に照射してカーゲートをつくりマジックアングルで時間分解蛍光を測定した (カー・シャッター蛍光測定法)。90 ~ 200 K での実験は、モードロック Ti:Sapphire Laser (波長; 800 nm, パルス幅; 60 fs, 繰り返し; 76 MHz) の第二高調波 (400 nm) を励起光とし、マジックアングルで蛍光をストリークカメラで受光した (ストリークカメラ蛍光測定法)。カー・シャッターおよびストリークカメラ蛍光測定法のシステム時間分解能は、それぞれ ~ 2 ps、~ 50 ps である。

【結果・考察】室温 (293 K) MTHF 中の DEA-3HF は、400 nm の光励起により ES ICT を起こした CT 状態からの 475 nm の蛍光と、ES IPT を起こした PT 状態からの 575 nm の蛍光を示した。時間分解蛍光スペクトルの測定において、CT 発光が減少すると共に PT 発光が増大していることがわかった。さらに各蛍光強度の時間変化の測定において、CT 発光は 2 成分の指数関数的減衰を示し、その速い減衰成分と PT 発光の立ち上がりの時定数 (~ 10 ps)

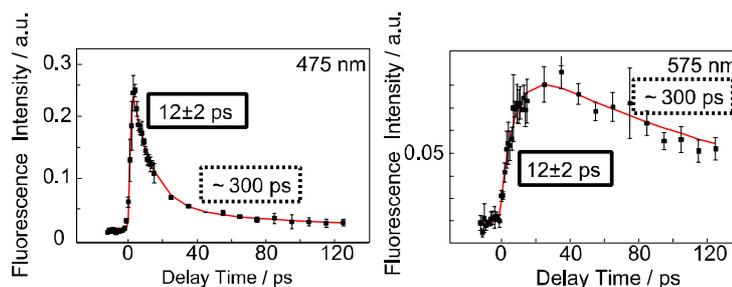


Fig.2 各蛍光強度の時間変化

が一致した (Fig.2)。これらのことから、CT→PT 遷移が生じており、CT - PT 間に他の電子状態の関与はないことがわかった。また、CT 発光の遅い減衰成分と PT 発光の減衰成分の寿命 (~ 300 ps) が一致したこと、各励起スペクトルが一致していることから、CT - PT 間の平衡が存在していることがわかった。0 ~ 5 ps の時間分解蛍光スペクトルには、440 nm 付近にショルダーが観られ、これ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) 状態からの蛍光と考えられる。以上のことをまとめると、

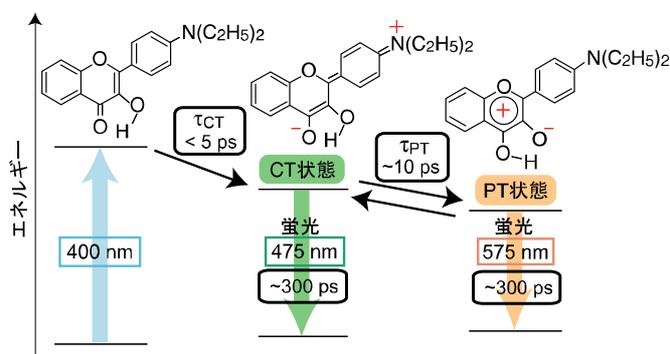
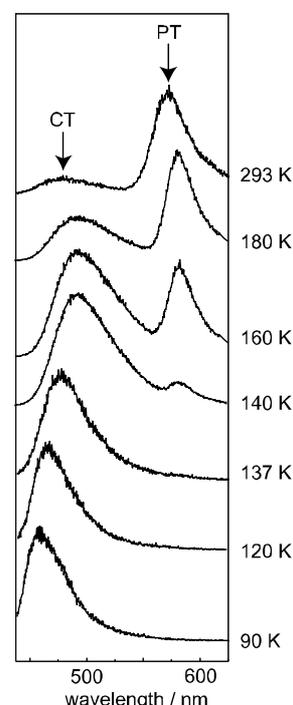


Fig.3 のようなダイアグラムになる。

Fig.3 DEA-3HF のダイアグラム

Fig.4 には、温度 90 ~ 200 K での時間分解蛍光スペクトルを示す。Fig.4 に見られるように、温度によって蛍光スペクトルが大きく変化しており、溶液の凝固点 (137 K) 以下では、PT 状態からの蛍光はなく CT 状態からの蛍光のみが観測された。



各蛍光強度の時間変化の測定から、CT 発光の速い減衰成分と PT 発光のライジングの時定数が一致し、かつ CT 発光の遅い減衰成分と PT 発光の減衰成分の寿命が一致している温度範囲は 175 ~ 293 K であった。この温度領域では CT - PT 間の平衡が存在しているので、CT 発光の速い減衰成分の時定数には PT→CT への分子内逆プロトン移動の影響が含まれている。そこで、T.C.Swinney らの方法 [1] で、分子内逆プロトン移動を含まない CT→PT への速度定数 k_{PT} を近似的に求めた。平衡の成り立つ温度領域 (175 ~ 293 K) で、得られた速度定数 k_{PT} のアレニウスプロットをしたところ、MTHF 溶液中の ES IPT 反応の活性化エネルギーは 13.9 ± 0.2 kJ/mol と求めた (Fig.5)。またアレニウス式にあてはまることから、この系のこの温度領域における ES IPT は、トンネリング機構ではないといえる。

Fig.4 90 ~ 293 K の 蛍光スペクトル

凝固点 (137 K) ~ 175 K の温度領域では、PT 状態からの蛍光は観られるが、CT 発光は単一指数関数的に減衰し、得られた速度定数のアレニウスプロットも直線にのらなかった。この結果は、凝固点付近では活性化エネルギーが大きく変化していることを示唆している。また、凝固点以下の温度では溶液がガラス状に凍るため、エネルギー障壁を越えられず、PT 状態からの蛍光は観られなかったと考えられる。これらの詳細については、現在検討中である。

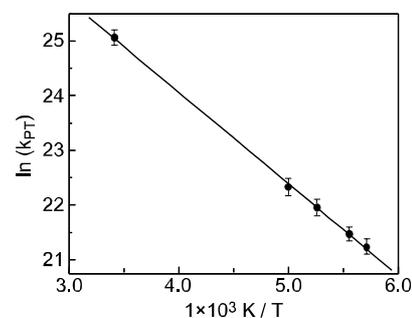


Fig.5 アレニウスプロット

[参考文献] [1] T.C.Swinney, D.F.Kelley, *J.Chem.Phys.*99(1993)211