

酸素分子による蛍光消光の新展開 2

(北里大 理、*東北大 理)

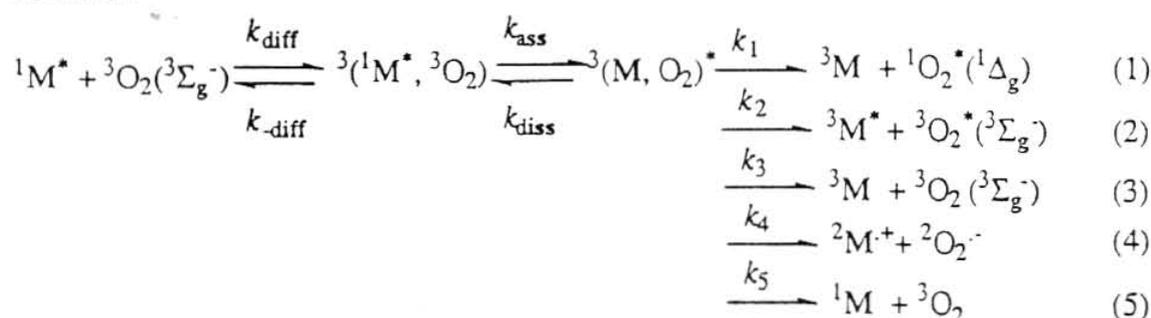
o 佐藤千佳、菊地公一、岡村浩司*、高橋康丈*、宮仕 勉*

<要旨> 数種の有機化合物について酸素分子による蛍光消光の速度定数 k_q 、消光の際の項間交差収量 Φ_T 、フリーラジカル収量 Φ_R をアセトニトリル溶液で測定した。その結果、酸素分子による蛍光消光は、有機化合物同志の蛍光消光とは異なり、 $\Delta G < -0.4 \text{ eV}$ の領域でもエキシプレックス形成を経由して進行することがわかった。

<キーワード> 蛍光消光、酸素分子、電子移動

<序> 昨年の光化学討論会で、酸素分子による蛍光消光は酸素分子と蛍光体 M のエキシプレックス形成 $^3(M, O_2)^*$ を経由して進行することを報告した (Scheme 1)。本研究では経路 (4) が非常に発熱的な系を選び、蛍光消光において蛍光体から酸素分子への電子移動がどの程度寄与しているのかを調べた。

Scheme 1



<実験> 蛍光体には、3,9-Dicyanophenanthrene(DCP)、Fluoranthene(Fl)、9-Cyanonaphtharene(CP)、1,2;5,6-Dibenzanthracene(DBA)、1,2-Benzanthracene(BA)、Phenanthrene(Phen)、Pyrene(Py)、1,12-Benzoperylene(BPer)、2,6-Dimethoxynaphthalene(DMN) を用いた。溶媒はアセトニトリルである。 Φ_T は nsec の Emission-Absorption 法を用いて測定した。 Φ_R の測定では 2 光子吸収による自己イオン化の影響を抑えるため励起光源に μsec のフラッシュランプを用いた。

<結果及び考察> 測定結果を Table 1 にまとめて示す。 $\Delta G > -0.56 \text{ eV}$ の領域では k_q は拡散律速よりやや小さな値をとる。 Φ_T は ΔG が小さくなるにつれ減少する傾向があるが、 $\Delta G < -1 \text{ eV}$ の領域でも Φ_T は非常に高い値を 0.4 を示す。また、有機化合物同志の長

さとうちか、きくちこういち、おかむらこうじ、たかはしやすたけ、みやしつとむ

距離電子移動による蛍光消光の場合、 $E(\text{RP}) > E(T_1)$ なら $\Phi_T \sim 0$ となる。しかし、蛍光体が DMN の場合、 $E(T_1)$ は $E(\text{RP})$ より 0.63 eV 高エネルギーに位置するが、酸素分子による蛍光消光ではこのような場合でも Φ_T は 0.43 と大きな値を示す。DBA、Py、BPer、DMN の空気飽和溶液に μsec のフラッシュランプを照射するとこれらの化合物のラジカルカチオンが観測される。一方、DCP、Fl、CP、BA、Phen の空気飽和溶液では観測されなかった。DMN+ の生成量は酸素濃度が高くなると増加し、また、生成量は入射光強度に比例する。よって、DMN+ は $^1\text{DMN}^*$ から $^3\text{O}_2$ への電子移動反応により生成することがわかる。BPer+ の生成量は入射光強度の 2 乗に比例するので、BPer+ は主に 2 光子吸収により生成する。DBA+ と Py+ の入射光強度依存性は生成量が非常に小さいので測定できなかった。以上のことから、DMN 以外は $\Phi_R \sim 0$ と結論できる。DMN のばあいでも Φ_R は非常に小さく 0.003 と見積もられた。

Φ_T と Φ_R から、酸素分子による蛍光消光の場合 ΔG が -1.45 eV と非常に負の領域でも長距離電子移動は起こらず、exciplex を経由して蛍光消光が進行すると結論できる。

Marcus 理論によると再配向エネルギー λ_s は

$$\lambda_s = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} - \frac{2}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

と表される (r_D : 電子受容体のサイズ; r_A : 電子供与体のサイズ; n : 溶媒の屈折率; ϵ : 溶媒の誘電率) が、酸素分子が電子受容体の系では r_D が小さくなり、有機化合物を電子受容体に用いたときと比較して再配向エネルギーが著しく増加する。その結果、 $\Delta G = -1.45$ eV の系でも外圏型電子移動反応の速度が非常に遅いため、exciplex 形成が主な消光過程になると考えられる。

Table 1 ΔG , k_q , Φ_T , and Φ_R in Fluorescence Quenching.

Fluorescer	$\Delta G / \text{eV}$	$k_q / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Φ_T	Φ_R
DCP ^{a)}	-0.27	1.7×10^{10}	1.0	---
Fl	-0.47	0.82×10^{10}	0.71	---
CP	-0.56	2.6×10^{10}	0.85	---
DBA	-0.81	3.2×10^{10}	0.56	---
BA	-0.97	3.5×10^{10}	0.79	---
Phen	-1.02	3.7×10^{10}	0.47	---
Py	-1.16	3.5×10^{10}	0.45	---
BPer	-1.19	3.2×10^{10}	0.36	---
DMN	-1.45	3.7×10^{10}	0.43	0.003

a) in methanol.