

卒 業 課 題 研 究

『 極性溶媒中の酸素分子による蛍光消光 』

平成 6 年 3 月 提出

東北大学理学部化学科
理論化学講座

岡 村 浩 司

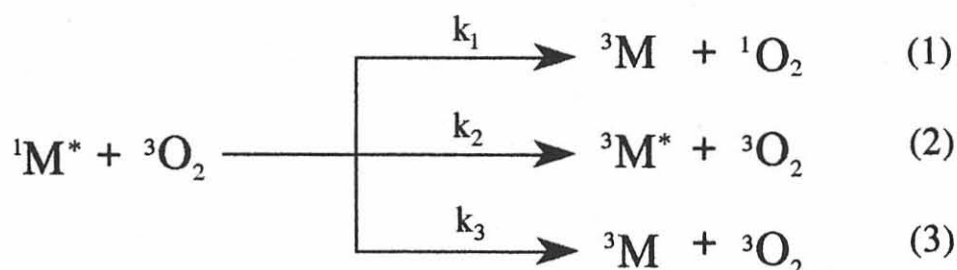
1 摘要

いくつかの芳香族化合物について、アセトニトリル中での酸素分子による蛍光消光の、速度定数 k_q 、三重項生成収率 Φ_T 、フリーラジカル収率 Φ_R が測定されている。蛍光体の第一励起一重項状態 $^1M^*$ から 3O_2 への、電子移動の自由エンタルピー変化 ΔG が -1 eV より小さな系では、速度定数 k_q は拡散律速となる。^[1,2,3,4] また、 ΔG の減少に伴わない Φ_T も減少していく傾向が認められるが、 $\Delta G < -1\text{ eV}$ の系では必ずしもそうでなく、 Φ_R はどの系においても極めて小さい。2,6-ジメトキシナフタレン ($\Delta G = -1.45\text{ eV}$) の場合、 $\Phi_T = 0.43$ 、 $\Phi_R = 0.0030$ となった。また、第一励起三重項状態 3DMN のエネルギーレベルは、ラジカルイオン対 ($^2DMN^+ + ^2O_2^-$) のエネルギーレベルより 0.63 eV 高いので、ラジカルイオン対内の逆電子移動により三重項が生成するとは考えられない。このことから、酸素分子による蛍光消光では芳香族化合物間の電子移動とは異なり、 $\Delta G = -1.5\text{ eV}$ の系でも、外圏型電子移動は起こっておらず、エキシプレックス形成が主な消光過程になっているものと考えられる。このことは、酸素分子が芳香族化合物に比べて小さく、Marcus 理論の溶媒の再配向エネルギーが著しく増加し、外圏型電子移動を想定した速度定数 k_a の値がかなり小さくなるという理論計算と一致している。

2 序論

芳香族化合物 (M) の蛍光は、基底状態の三重項酸素分子 3O_2 ($^3\Sigma_g^-$) によって効率よく消光されることが知られている。シクロヘキサンのような無極性溶媒中では Scheme 1 に示されるように、消光による三重項生成収率 Φ_T は 1 になる。すなわち、蛍光体の三重項 (3M) と一重項酸素 1O_2 ($^1\Delta_g$) を与える過程 (1) と、 3M と基底状態の三重項酸素分子 3O_2 ($^3\Sigma_g^-$) を与える過程 (2) および (3) が、進行する。ただし、過程 (2) がエネルギー的に可能である場合も、 $^3M^* \rightarrow ^3M$ の internal conversion が速いため、過程 (3) との区別はつかない。

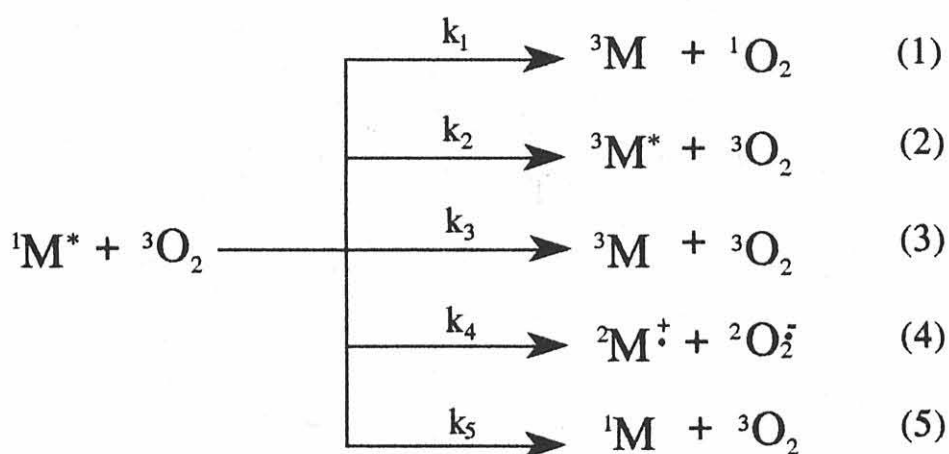
Potashnik らは、無極性溶媒であるトルエンと、極性溶媒であるアセトニトリル中で、アントラセン、ピレン、コロネン、ベンゾ[a]アントラセン、フェナントレンについて Φ_T を測定した。^[5] 彼らは、トルエンを溶媒に用いたときは $\Phi_T \sim 1$ になるのに対し、アセトニトリル中では Φ_T が 1 にならないことを見い出した。さらにピレンを用いた系では、そのラジカルカチオン Py^+ の生成を確認している。



Scheme 1 無極性溶媒中の酸素分子による蛍光消光

このことから、溶媒を極性の高いアセトニトリル等にとすると、蛍光体から酸素分子への電子移動反応も寄与していると考えられる。この過程は、Scheme 2 の (4) で表わされる。しかしながら、無極性溶媒中での酸素分子による蛍光消光機構はよく研究されているのに対し、極性溶媒を用いた研究はあまりなされていない。

以上のことから本研究では、高極性溶媒アセトニトリルを使用し、酸素分子による蛍光消光過程に、フリーラジカルが生成する過程 Scheme 2 (4) がどの程度寄与しているのかを調べ、その蛍光消光機構について知見を得ることを目的とした。



Scheme 2 極性溶媒中の酸素分子による蛍光消光

3 実験

試薬は、以下のものを用いた。各化合物の、和名、英名、本研究で用いた略称、および Iwanaga らに精製法等を示す。さらに、それぞれの構造式を Figure 1 に示した。

1. アントラセン anthracene (An)
半井化学 液体シンチレーション用特級
2. 3,9-ジシアノフェナントレン 3,9-dicyanophenanthrene (DCP)
有機化学第一講座 高橋康丈博士 合成
3. フルオランテン fluoranthene (Fl)
半井化学 特級
活性アルミナカラムを通過させ、エタノールより
再結晶後、真空昇華
4. 9-シアノフェナントレン 9-cyanophenanthrene (CP)
Aldrich 社 帯融解
5. ジベンゾ[*a,h*]アントラセン dibenz[*a,h*]anthracene (DBA)
シクロヘキサン中で活性炭処理し、再結晶
6. ベンゾ[*a*]アントラセン benz[*a*]anthracene (BA)
半井化学 特級
7. フェナントレン phenanthrene (Phen)
Aldrich 社
キシレン中で、マレイン酸と Diels-Alder 反応させ、
水酸化ナトリウム水溶液で分離
8. ピレン pyrene (Py)
東京化成 一級 帯融解

9. ベンゾ[*g, h, i*]ペリレン benzo[*g, h, i*]perylene (BPer)
有機化学第一講座 高橋康丈博士 提供
10. 2,6-ジメトキシナフタレン 2,6-dimethoxynaphthalene (DMN)
Aldrich 社
11. 9-シアノアントラセン 9-cyanoanthracene (CA)
Aldrich 社
トルエンから再結晶
12. 9,10-ジシアノアントラセン 9,10-dicyanoanthracene (DCA)
Kodak 社
トルエンから再結晶
13. 2,9,10-トリシアノアントラセン
2,9,10-tricyanoanthracene (TrCA)
有機化学第一講座 池田浩博士 合成
14. 2,6,9,10-テトラシアノアントラセン
2,6,9,10-tetracyanoanthracene (TeCA)
有機化学第一講座 高橋康丈博士 合成
15. 2-アセトナフトン 2-acetonaphthone (AN)
東京化成 特級
リグロインから再結晶
16. 9-フェニルアントラセン 9-phenylanthracene (PA)
17. アセトニトリル acetonitrile (MeCN)
関東化学 けい光分析用 (99.7%)
18. メタノール methanol (MeOH)
和光純薬 特級 (99.6%)
19. エタノール ethanol (EtOH)
和光純薬 特級 (99.5%)

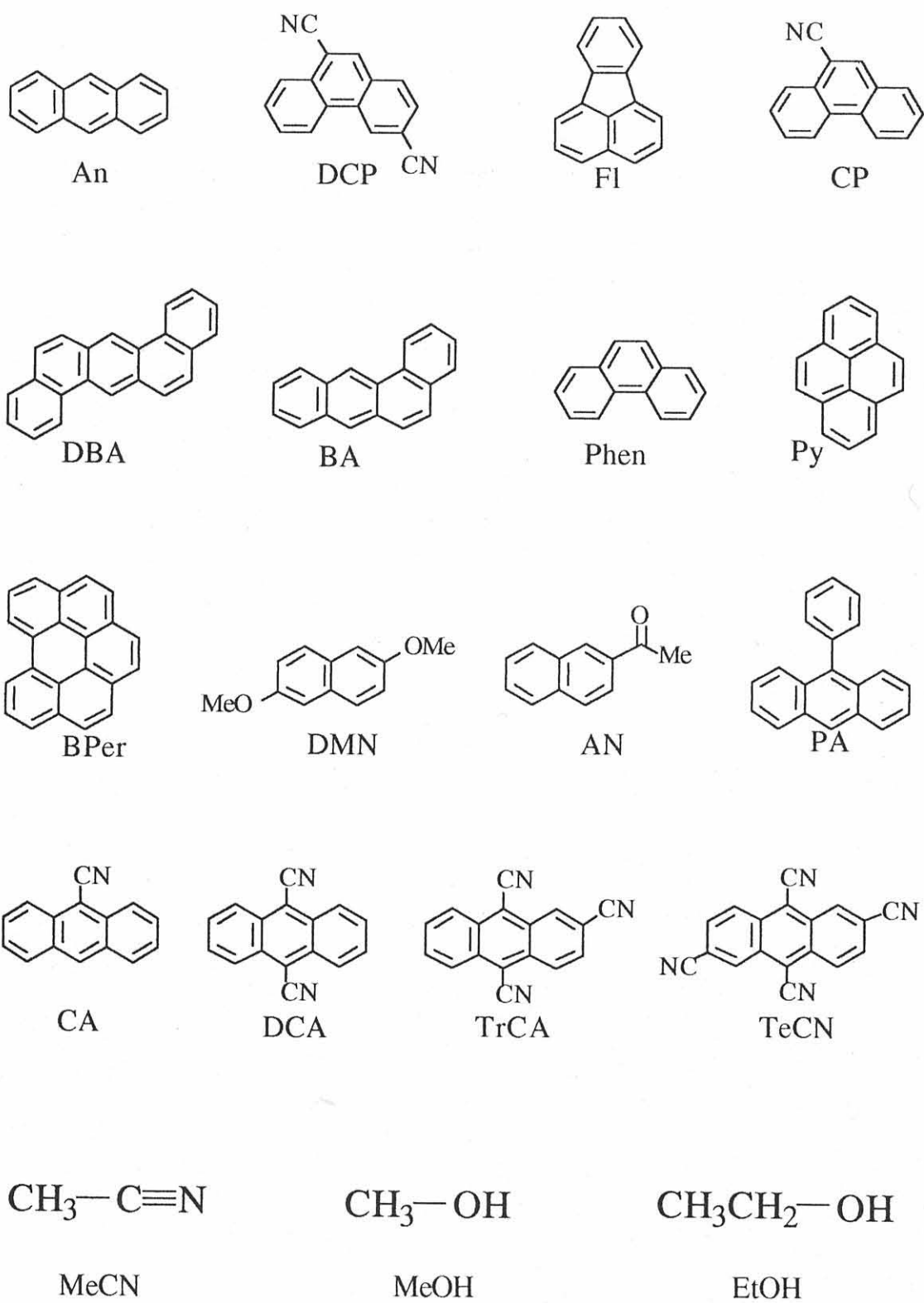


Figure 1 化合物の構造式

秤量は、シイベル機械メトラ分析用上皿天びんAE240を用いた。
読取限度は、0.01mg。

吸収スペクトルは、日立 自記分光光度計330 を用いた。

蛍光スペクトルは、当研究室製作の蛍光分光光度計を用いた。

過渡吸収スペクトル、および、**Emission-Absorption 法** は、当研究室製作の閃光装置を用いた。励起光源として、キセノン閃光管（半値幅 10~20 μ s、最大入力エネルギー 400J）、モニター光源としては、キセノンアーク灯（150W）を用いている。Emission-Absorption 法 は閃光照射直後の過渡吸収と蛍光を同時にモニターするもので、Figure 2 のような装置を用いる。

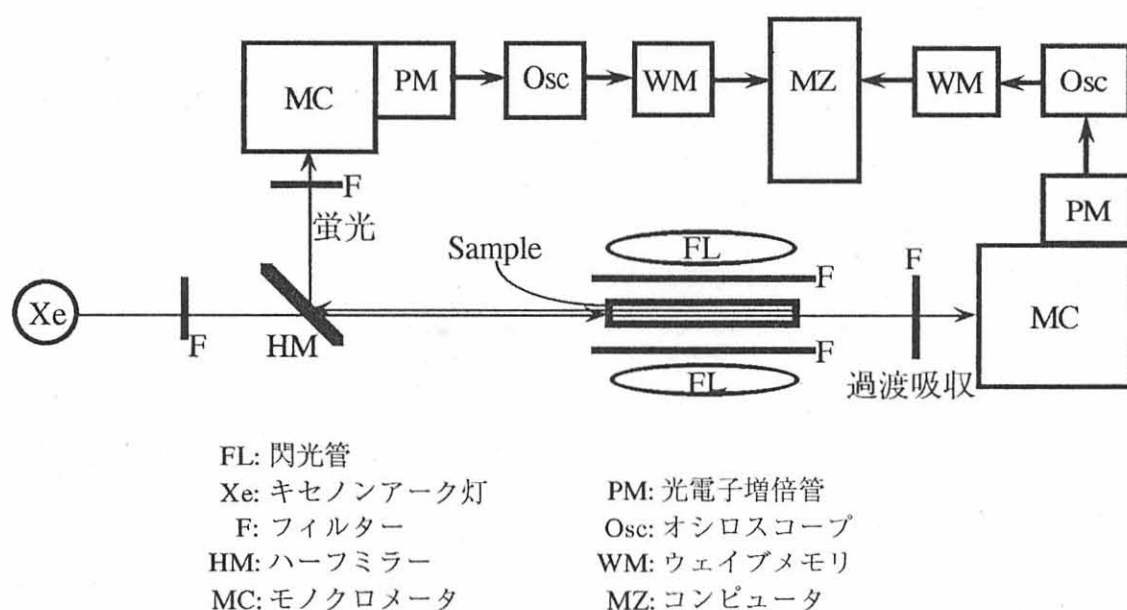


Figure 2 Emission-Absorption 法の概略図

蛍光寿命の測定は、励起光として、当研究室製作の窒素レーザー（半値幅 7ns 、励起波長 337nm ）を用い、蛍光の減衰を解析して求めた。

アセトニトリル溶液中の酸素濃度の調整は、仙台日酸の酸素ポンベ・窒素ポンベ、および、小島製作所 KOFLOC 流量計を用いた。1 気圧のもと、アセトニトリル中には、1.7mM の酸素が溶けていることが知られている。このことを利用し、バブリングする酸素・窒素混合気体中の酸素の分圧を流量計を使って調節することにより、酸素濃度を調整した。

すべての測定は、298K でおこなった。

本研究における実験誤差は、±10% 程度である。

4 結果

4.1 ラジカルカチオンの過渡吸収スペクトル

ラジカルカチオンのモル吸光係数 ϵ_R や、Emission-Absorption 法のモニター波長を決定するために、Phen、BA、DBA、FI（これらを M と表わす）の過渡吸収スペクトルを測定した。^[6] $[M] \sim 5\text{mM}$ 、 $[DCA] \sim 0.05\text{mM}$ となるようなアセトニトリル溶液（空気飽和溶液）を調製し、400nm 付近の光で DCA を励起した。M から DCA に電子が移動し、 M^+ と DCA^- が生成するが、さらに DCA^- から 3O_2 へ電子移動が起こり、 M^+ の過渡吸収が観測される。

Figure 3 に、 Phen^+ 、 BA^+ 、 FI^+ の過渡吸収スペクトルを示す。

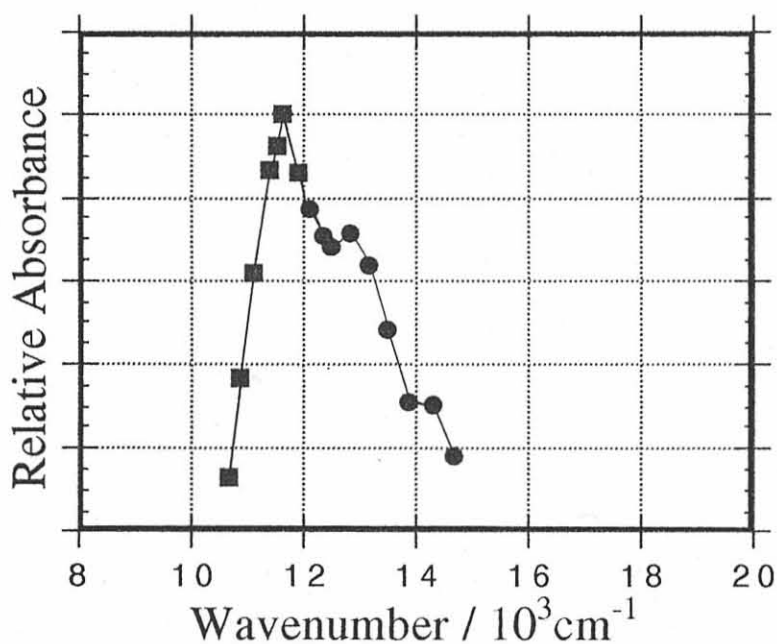


Figure 3(a) Phen^+ の過渡吸収スペクトル
(12000cm^{-1} 未満のプロットは Niwa らによる)

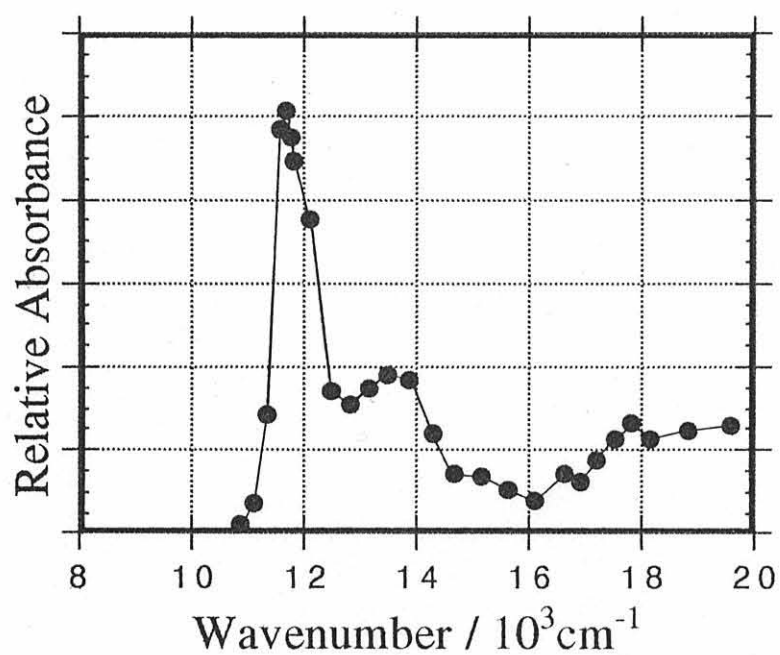


Figure 3(b) BA^+ の過渡吸収スペクトル

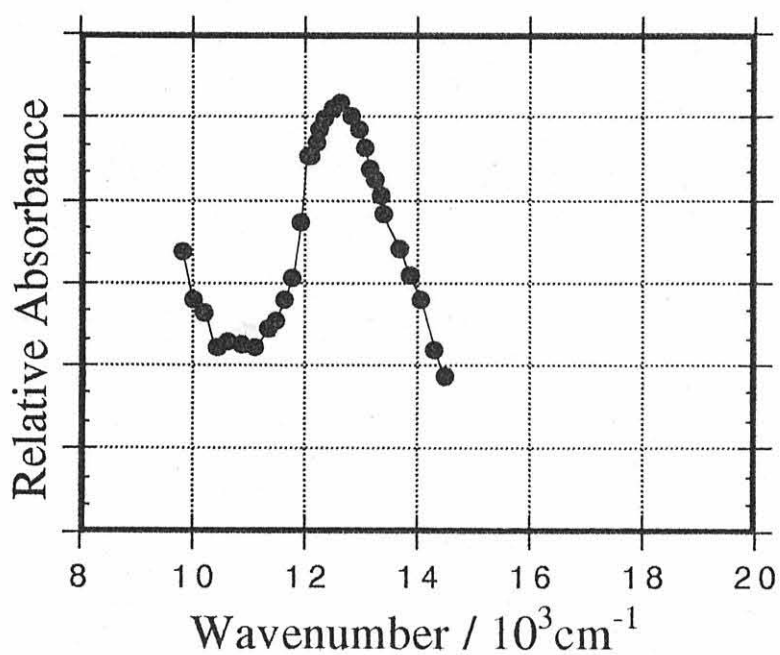
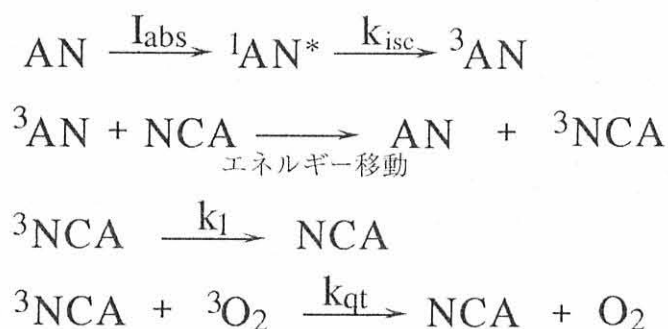


Figure 3(c) FI^+ の過渡吸収スペクトル

4.2 シアノアントラセン類の三重項状態の消光

CA、DCA、TrCA、TeCA のようなシアノアントラセン類（まとめて、NCA と表わす）は、項間交差収率 Φ_{isc}^0 が小さいので、三重項状態を生成させるために、増感剤として 2-アセトナフトン（AN）を用いた。 $[AN] \sim 0.5\text{mM}$ 、 $[NCA] \sim 0.01\text{mM}$ 程度のアセトニトリル溶液を調整し、消光剤である酸素の濃度 $[^3O_2]$ を、 $0\mu\text{M} \sim 15\mu\text{M}$ の間でいくつか変えて、消光の速度定数 k_{qt} を決定した。

$[^3O_2]$ を一定と仮定すると（この仮定は $[^3O_2] \sim 0\mu\text{M}$ のとき、適切でない）、 ^3NCA は一次で減衰し、その減衰曲線を解析することにより、それぞれの $[^3O_2]$ における擬一次の速度定数 k が求められる。



Scheme 3 ^3NCA の酸素分子による消光

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^3\text{NCA}]}{dt} &= -k_1[{}^3\text{NCA}] - k_{qt}[{}^3\text{NCA}][{}^3\text{O}_2] \\ &= -(k_1 + k_{qt}[{}^3\text{O}_2])[{}^3\text{NCA}] \\ &= -k[{}^3\text{NCA}] \end{aligned}$$

[I]

$$k = k_1 + k_{qt}[{}^3\text{O}_2]$$

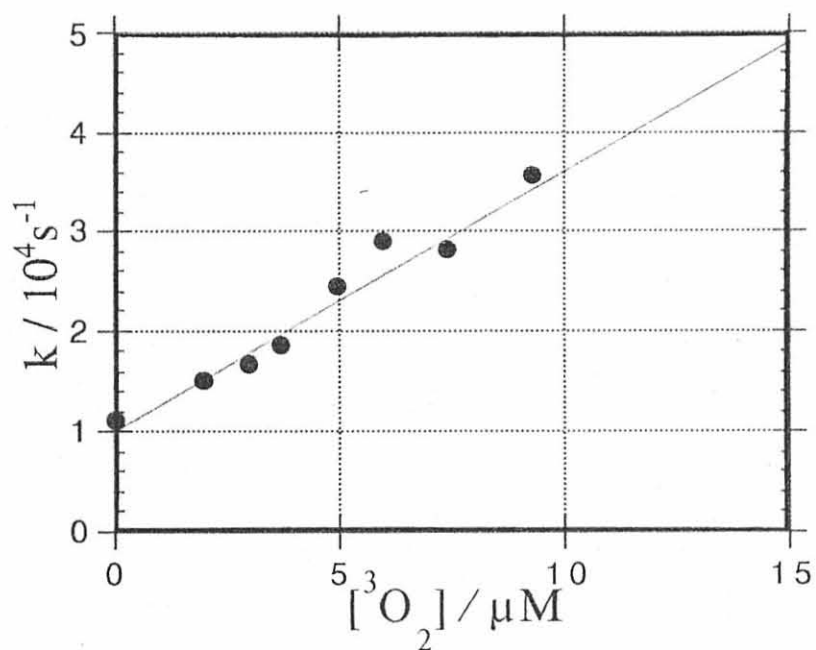


Figure 4(a) CA のプロット $k_{qt} = 2.6 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

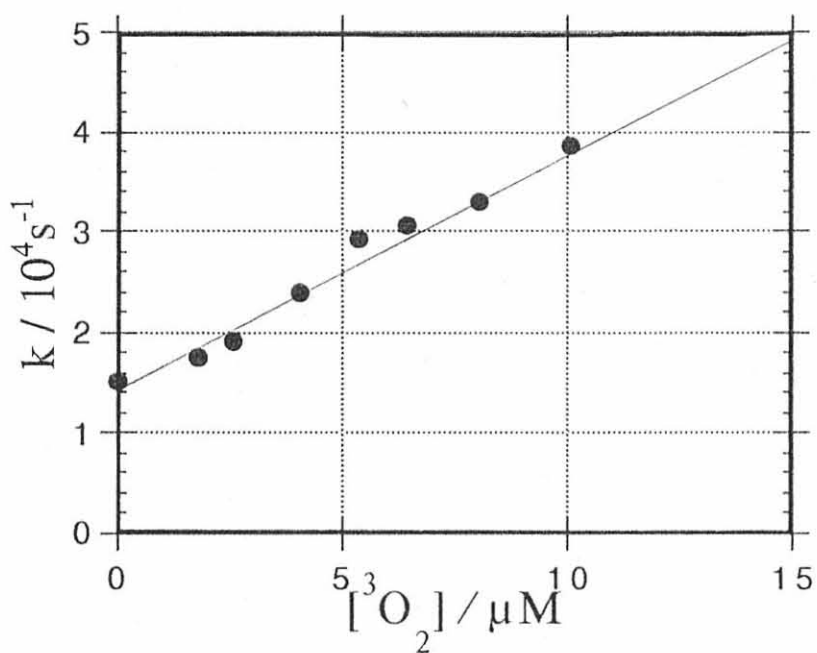


Figure 4(b) DCA のプロット $k_{qt} = 2.3 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

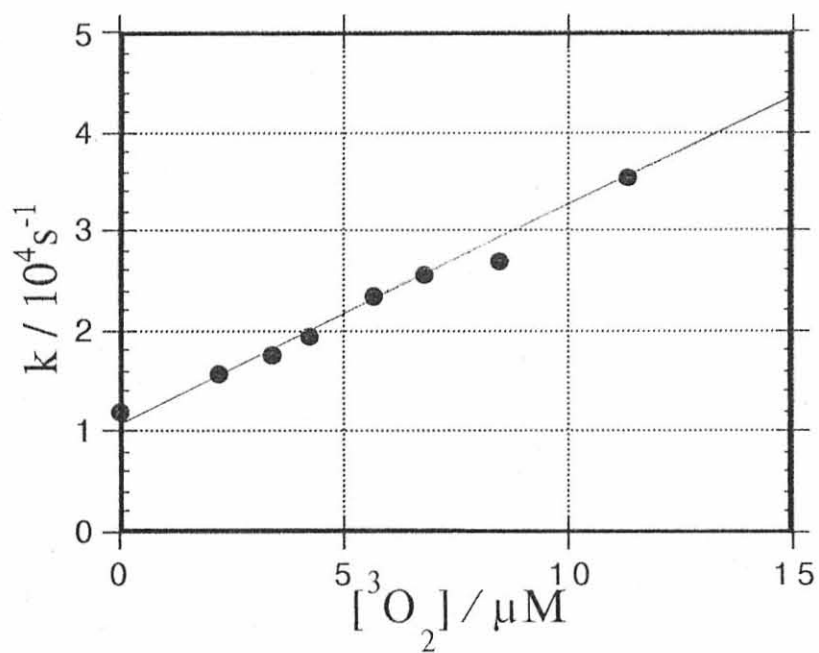


Figure 4(c) TrCA のプロット $k_{qt} = 2.1 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

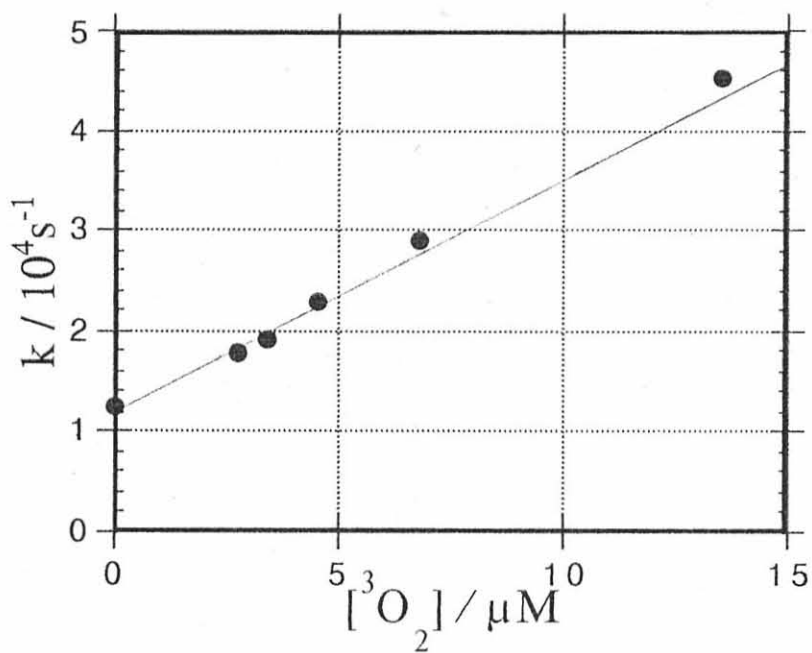


Figure 4(d) TeCA のプロット $k_{qt} = 2.4 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$

4.3 蛍光寿命 τ_f^0

窒素置換した 3,9-ジシアノフェナントレン (DCP) の 約0.1mM アセトニトリル溶液を窒素レーザーで励起し、蛍光強度 (380nm) の時間変化を測定した。その減衰曲線から k^0 を求め、蛍光寿命 τ_f^0 を決定した。

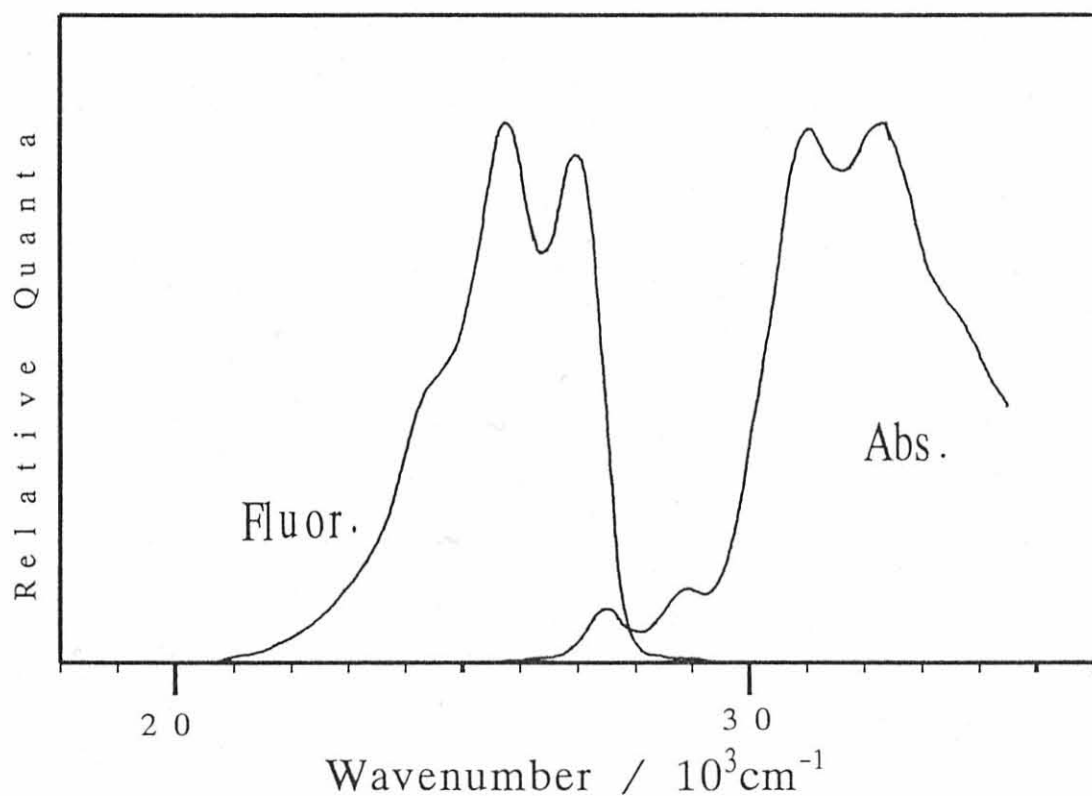


Figure 5 アセトニトリル中における
DCP の 蛍光・吸収スペクトル

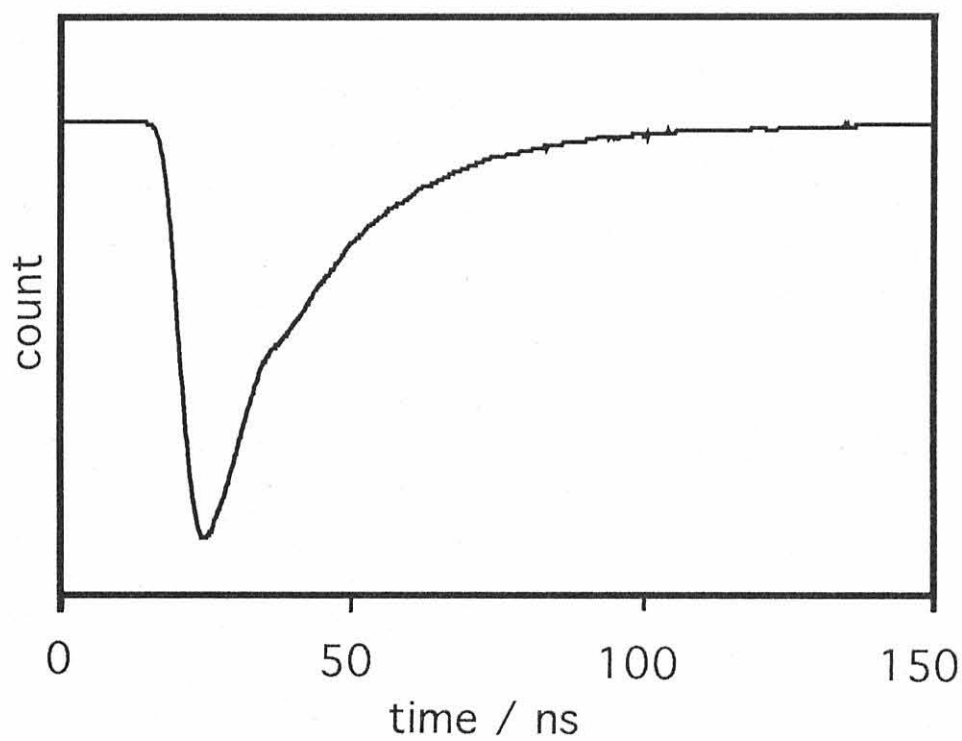


Figure 6 蛍光強度の時間変化

窒素置換	$k^0 / 10^7 \text{s}^{-1}$
1 回目	4.879
2 回目	4.883
3 回目	4.718
4 回目	4.807
5 回目	4.858

平均値 $k^0 = 4.829 \times 10^7 \text{s}^{-1}$

蛍光寿命 $\tau_f^0 = \frac{1}{k^0} = 20.7 \text{ ns}$

4.4 酸素分子による消光の速度定数 k_q

DCP の 約0.1mM アセトニトリル溶液（空気飽和溶液）を窒素レーザーで励起し、見かけの（ $[^3\text{O}_2] = 1.7\text{mM}$ における）蛍光寿命 τ_f を測定した。この値を τ_f^0 と比較することにより、DCP の 酸素分子による消光の速度定数 k_q を決定した。

空気飽和	$k / 10^7 \text{s}^{-1}$
1 回目	8.890
2 回目	9.125
3 回目	8.905
4 回目	8.774
5 回目	9.017
6 回目	8.864

$$\text{平均値 } k = 8.929 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_f = 1/k = 11.2 \text{ ns}$$

$$k = k^0 + k_q [^3\text{O}_2] \quad [\text{II}]$$

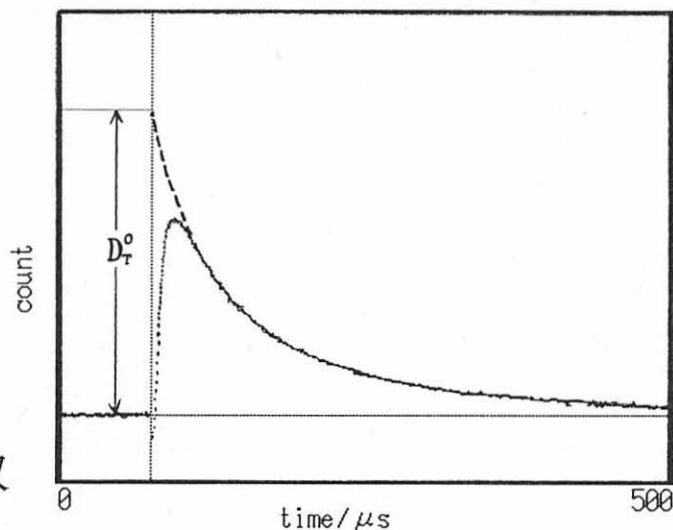
$$k_q = \frac{k - k^0}{[^3\text{O}_2]} = 2.4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

4.5 三重項状態のモル吸光係数 ϵ_T

アセトニトリル中の ^3DCA の 805nm におけるモル吸光係数は、 $2.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と知られている。この値から ^3DCP の 480nm におけるモル吸光係数 ϵ_T を求めた。DCP 約 0.05mM アセトニトリル溶液 10ml の排気したサンプル (10cm 石英ガラスセル) を 2 つ用意した。その一方は、約 0.02mM の DCA を含んでいる。排気は融解凍結法により行った。

エネルギー移動 $^3\text{DCP} + \text{DCA} \rightarrow \text{DCP} + ^3\text{DCA}$ は効率 1 で起こり、 $[^3\text{DCP}] < 0.02\text{mM}$ であるから、DCP の光吸収量が一定であるならば、初期吸光度 D_T^0 の比が、 ϵ_T の比と等しくなる。300nm~400nm の閃光で DCP を励起し、 $^3\text{DCP}(480\text{nm})$ 、 $^3\text{DCA}(805\text{nm})$ の初期吸光度 D_T^0 をそれぞれ 0.4380、0.1806 と求めることができた。

Figure 7
DCP の T-T 吸収



$$\frac{0.4380}{0.1806} = \frac{\epsilon_T (\text{DCP}, 480\text{nm})}{2.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}}$$

$$\epsilon_T (\text{DCP}, 480\text{nm}) = 6.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

4.6 蛍光量子収率 Φ_f^0

メタノール中の DCP の蛍光量子収率 Φ_f^0 は 0.22 と求められている。この値を利用し、アセトニトリル中での Φ_f^0 を決定した。蛍光量子収率は、式 [Ⅲ] により求められる。¹⁷⁾ 式 [Ⅲ] で、st は蛍光量子収率がわかっている標準サンプルを表わしている。F は蛍光スペクトルの面積、A は吸光度、n は溶媒の屈折率である。

$$\frac{\Phi_f}{\Phi_{st}} = \frac{F}{F_{st}} \frac{A_{st}}{A} \frac{n^2}{n_{st}^2} \quad [\text{Ⅲ}]$$

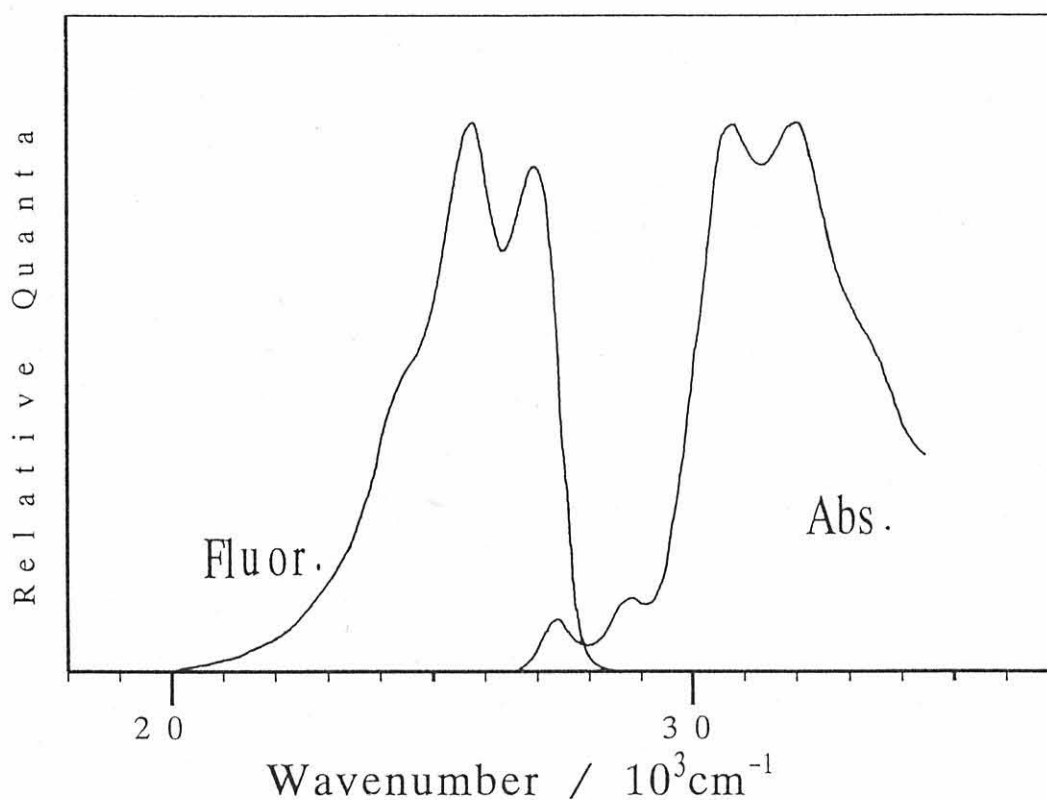


Figure 8 メタノール中における
DCP の 蛍光・吸収スペクトル

窒素置換した、メタノール溶媒 (st)、アセトニトリル溶媒での、DCP の蛍光・吸収スペクトルをそれぞれ、Figure 8 および Figure 5 に示した。

蛍光強度の面積 F は、光電子増倍管の感度による補正をした後、 $20000\text{cm}^{-1} \sim 30303\text{cm}^{-1}$ の間で求めた。

$$F / F_{\text{st}} = 23633 / 31253$$

吸光度 A は、励起波長 325nm における値である。

$$A_{\text{st}} / A = 0.097 / 0.076$$

溶媒の屈折率 n は、 298K における値を用いた。^[8]

$$n / n_{\text{st}} = 1.3416 / 1.3265$$

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{f}}^0 &= \frac{F}{F_{\text{st}}} \frac{A_{\text{st}}}{A} \frac{n^2}{n_{\text{st}}^2} \Phi_{\text{f}(\text{st})}^0 \\ &= 0.22\end{aligned}$$

4.7 項間交差収率 Φ_{isc}^0

9-フェニルアントラセン (PA) の 約0.01mM エタノール溶液 (排気サンプル) を基準にして、DCP のアセトニトリル溶液 (窒素置換) における項間交差収率 Φ_{isc}^0 を決定した。用いたアセトニトリル溶液の濃度は 約0.01mM である。

波長 λ における蛍光強度 I_f の時間積分は、

$$\int I_f(\lambda, t) dt = \alpha \Phi_f \int I_{abs}(t) dt \quad [IV]$$

閃光照射後の三重項状態の初濃度は、

$$[T_1]_0 = \Phi_{isc} \int I_{abs}(t) dt \quad [V]$$

と表わされ、この2式、および、Lambert-Beer の法則 から、解析に用いる式が導かれる。

$$\frac{S^{PA}}{S^{DCP}} = \frac{\alpha^{DCP} \Phi_f^{DCP}}{\alpha^{PA} \Phi_f^{PA}} \frac{\epsilon_T^{PA}}{\epsilon_T^{DCP}} \frac{\Phi_{isc}^{0 PA}}{\Phi_{isc}^{0 DCP}} \quad [VI]$$

ただし、 $S = D_T / \int I_f(\lambda, t) dt$

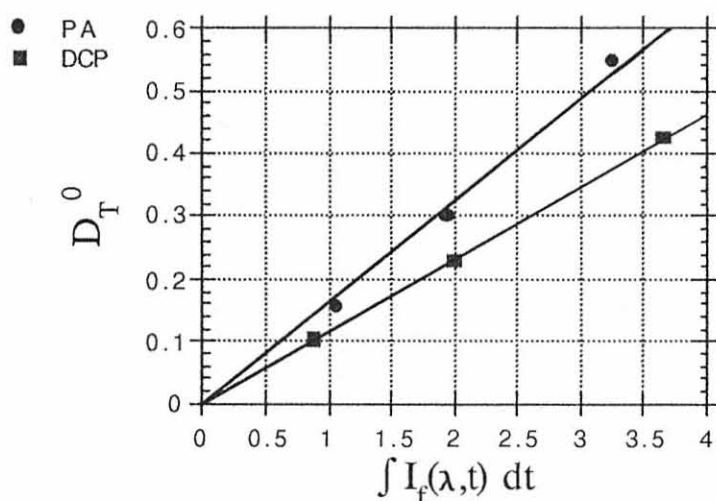


Figure 9 DCP の項間交差収率の決定

S は、Emission-Absorption 法 (Figure 9) により求められ、

$$S^{\text{PA}} / S^{\text{DCP}} = 0.1625 / 0.1150$$

PA の 三重項状態のモル吸光係数と項間交差収率は以下のように求められている。^[9]

$$\epsilon_{\text{T}}(\text{PA}, 430\text{nm}) = 1.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\Phi_{\text{isc}}^0 = 0.50$$

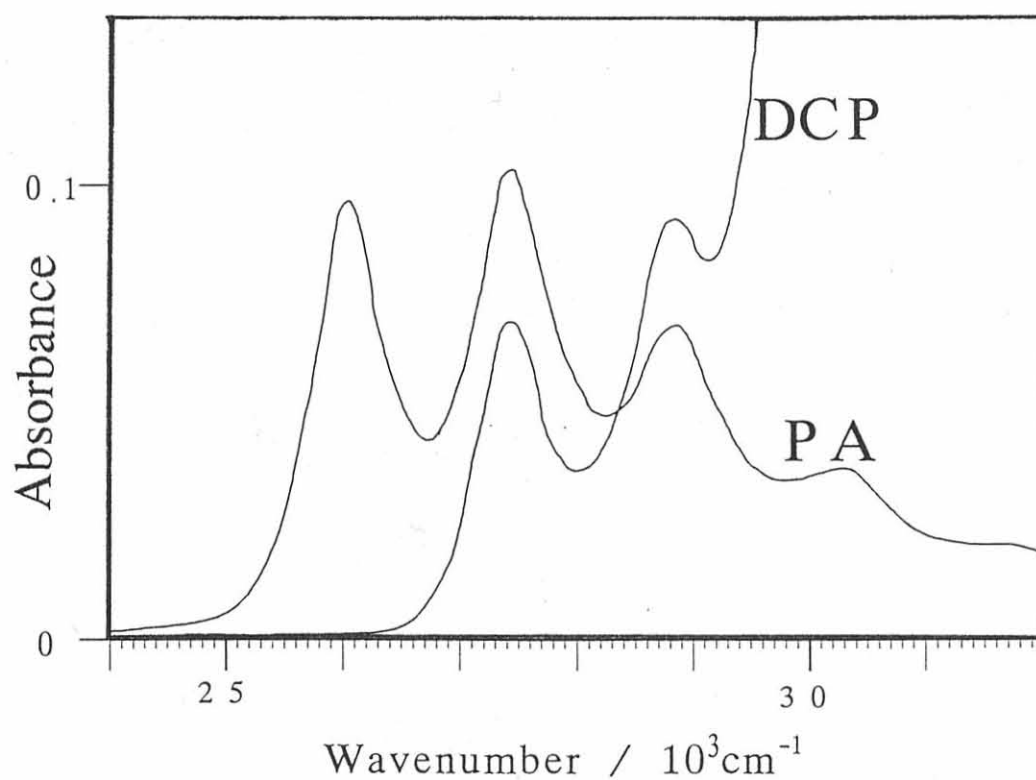


Figure 10 アセトニトリル中における
PA・DCP の吸収スペクトル

Table 1(a) PA・DCP の吸光度

波長	346nm	350nm	360nm	364nm
PA	0.070	0.062	0.076	0.106
DCP	0.093	0.078	0.044	0.071

Table 1(b) PA・DCP の蛍光強度

励起波長	346nm	350nm	360nm	364nm
PA	11.48	9.59	17.84	14.21
DCP	7.25	5.02	5.45	4.83

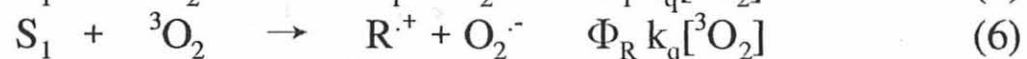
$I_f = \alpha \Phi_f I_{\text{abs}}$ より、 $\alpha \Phi_f$ は蛍光強度と吸光度の比で表わされる。
 Table 1 に示した測定値より、 $\frac{\alpha^{\text{DCP}} \Phi_f^{\text{DCP}}}{\alpha^{\text{PA}} \Phi_f^{\text{PA}}} = 0.485$ と見積もった。

以上のことから、

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{isc}}^{0 \text{ DCP}} &= \frac{S^{\text{DCP}}}{S^{\text{PA}}} \frac{\alpha^{\text{DCP}} \Phi_f^{\text{DCP}}}{\alpha^{\text{PA}} \Phi_f^{\text{PA}}} \frac{\epsilon_T^{\text{PA}}}{\epsilon_T^{\text{DCP}}} \Phi_{\text{isc}}^{0 \text{ PA}} \\ &= 0.35 \end{aligned}$$

4.8 フリーラジカル収率 Φ_R

DCP、Fl、CP、DBA、BA、Phen、Py、BPer、DMN の各アセトニトリル溶液中の酸素濃度を調節し、消光によるフリーラジカル収率 Φ_R を求めた。ただし、BA の測定のみ、Kikuchi が行った。これらの芳香族化合物の第一励起三重項状態を T_1 、ラジカルカチオンを R^+ 、また、初濃度を $[T_1]_0$ 、 $[R^+]_0$ 、初期吸光度を D_T^0 、 D_R^0 というように表わすことにする。



Scheme 4 第一励起一重項 S_1 の失活と消光

$[{}^3O_2] = 0 \text{ mM}$ のとき

$$\begin{aligned} [T_1]_0 &= \frac{k_{isc} + \Phi_T k_q [{}^3O_2]}{1 / \tau_f^0} \int I_{abs} dt \\ &= \frac{k_{isc}}{\alpha k_f} \int I_f^0 dt \end{aligned} \quad [VII]$$

$[{}^3O_2] \neq 0 \text{ mM}$ のとき

$$\begin{aligned} [R^+]_0 &= \frac{k_r + \Phi_R k_q [{}^3O_2]}{1 / \tau_f} \int I_{abs} dt \\ &= \frac{k_r + \Phi_R k_q [{}^3O_2]}{\alpha k_f} \int I_f dt \end{aligned} \quad [VIII]$$

式[VII]、[VIII]、および、Lambert-Beer の法則 から、解析に用いる式[IX]が導かれる。

$$\gamma = \frac{\epsilon_R k_f}{\epsilon_T k_{isc}} + \frac{\epsilon_R k_q}{\epsilon_T k_{isc}} \Phi_R[{}^3O_2] \quad [IX]$$

$$\text{ただし、} \quad \gamma = \frac{D_R^0 / \int I_f dt}{D_T^0 / \int I_f^0 dt}$$

マイクロ秒の Emission-Absorption 法により、各酸素濃度における γ の値を求めることを試みた。しかしながら、DCP、Fl、CP、Phen については、 R^+ の吸収を見ることができなかった。また、DBA、BA、Py、BPer については、値を決定するのに十分な R^+ の吸収を見ることができなかったが、比較的、吸収 (D_R^0) の強かった BPer について、蛍光強度 $\int I_f dt$ との間に、Figure 11 に示すような非直線の関係があることが認められた。

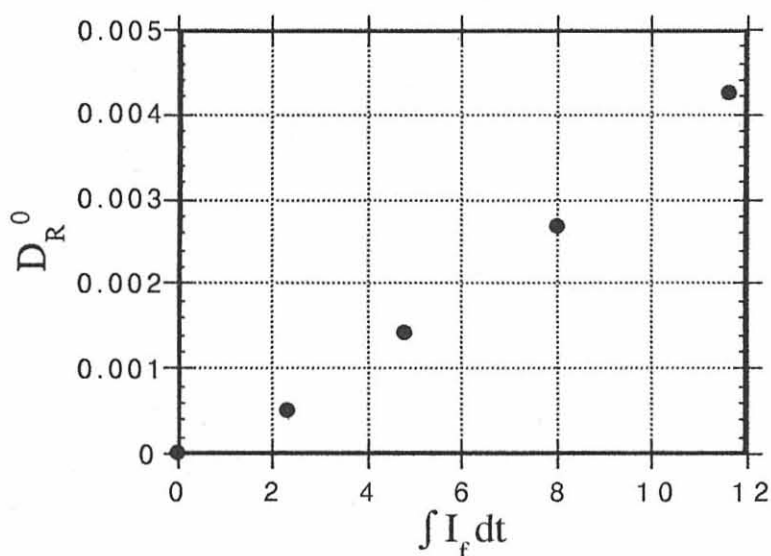


Figure 11 BPer の 蛍光強度と初期吸光度の関係

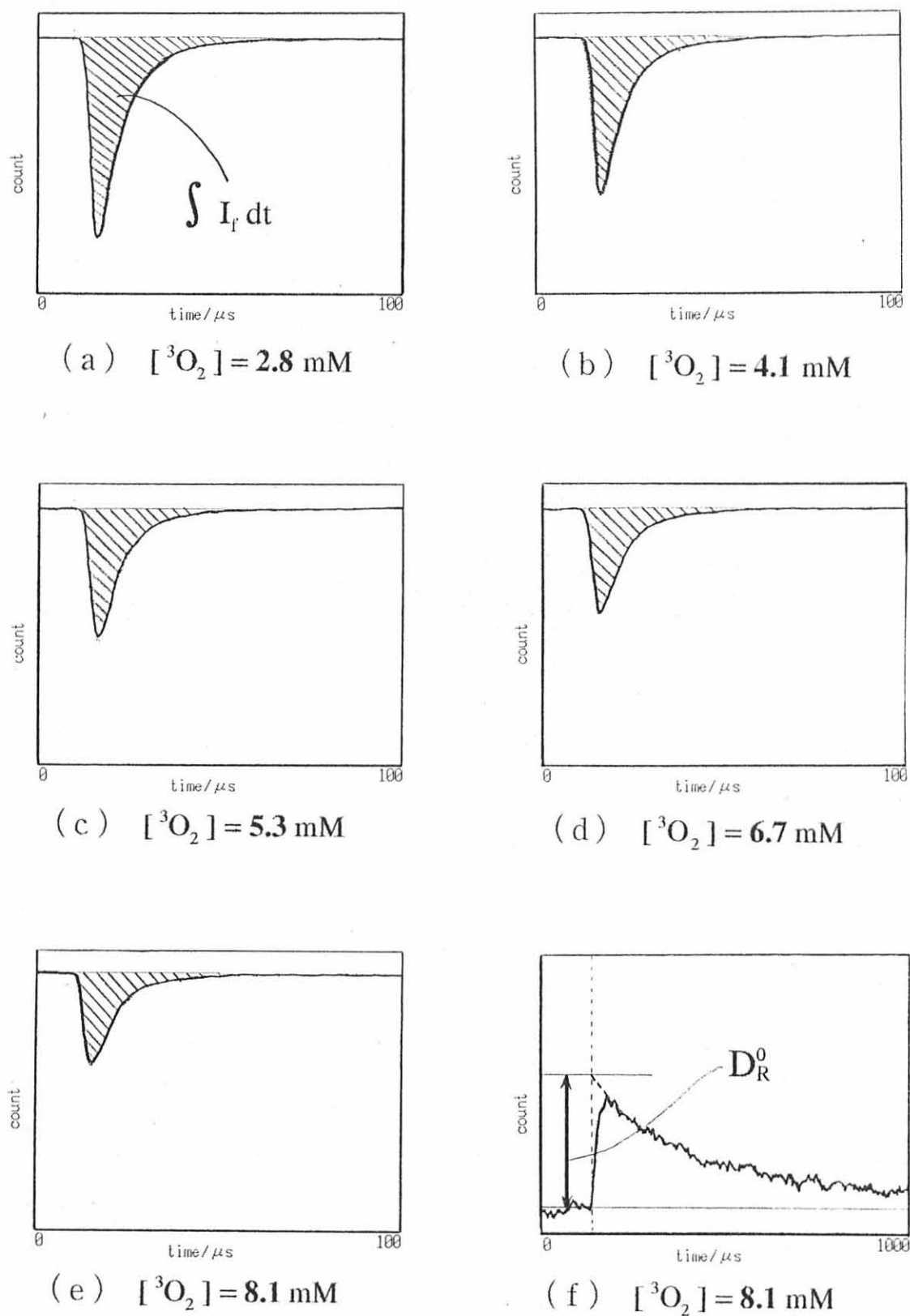


Figure 12 (a) ~ (e) 各酸素濃度における MeCN 中の
DMN の蛍光強度 (440nm)
(f) 酸素飽和溶液中の
DMN⁺ の過渡吸収 (630nm)

2,6-ジメトキシナフタレン (DMN) については (Figure 12 に、実際に Emission-Absorption 法 で測定した蛍光強度と、ラジカルカチオンの過渡吸収を示した)、Figure 13 のような直線関係が得られ、その傾きから Φ_R を決定することができた。

$$\Phi_f^0 = 0.44, \quad \Phi_{isc}^0 = 0.51, \quad \tau_f^0 = 10.7 \text{ ns}, \quad k_q = 3.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1},$$

$$\epsilon_T(460\text{nm}) = 18500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \quad \epsilon_R(630\text{nm}) = 21700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\frac{\epsilon_R}{\epsilon_T} \frac{k_q}{k_{isc}} \Phi_R = 2.75 \text{ M}^{-1}$$

より

$$\Phi_R = 0.0030$$

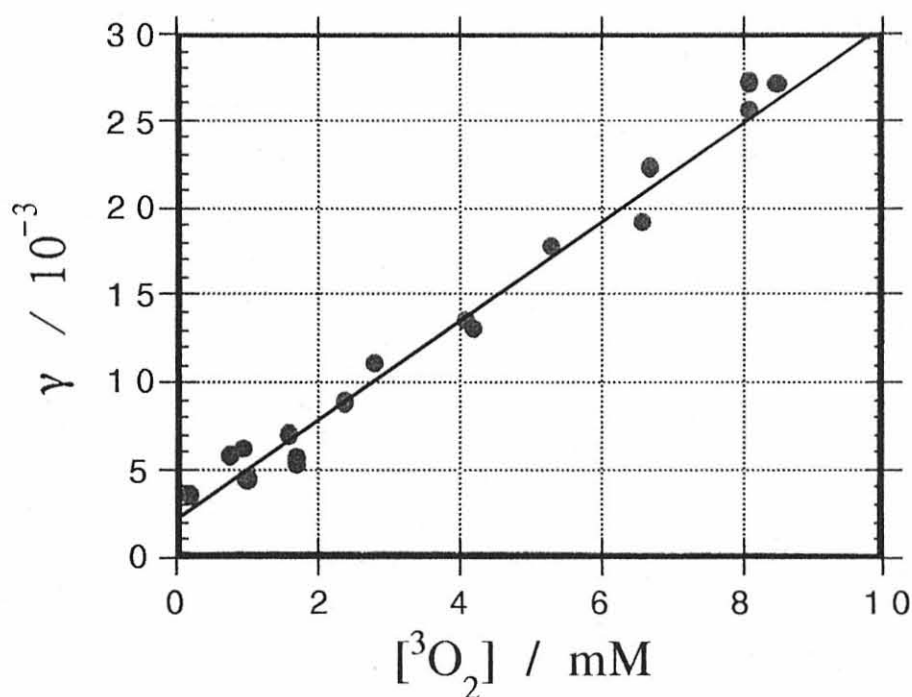
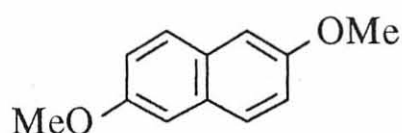


Figure 13 Emission-Absorption 法 による
DMN の Φ_R の決定

以下に、Sato ら^[1,2,10,11,12] によって得られた値とともに Φ_R を示す。

Fluorescer	ΔG / eV	$\Delta E_{S_1-T_1}$ / eV	k_q / $M^{-1}s^{-1}$	Φ_T	Φ_R
DCP	-0.27	0.96	2.4×10^{10}	1.0	0
Fl	-0.47	0.76	$.82 \times 10^{10}$	0.71	0
CP	-0.56	0.95	2.6×10^{10}	0.85	0
DBA	-0.81	0.87	3.2×10^{10}	0.56	~ 0
BA	-0.97	1.17	3.5×10^{10}	0.79	~ 0
Phen	-1.02	0.90	3.7×10^{10}	0.47	0
Py	-1.16	1.24	3.5×10^{10}	0.45	~ 0
BPer	-1.19	1.15	3.2×10^{10}	0.36	~ 0
DMN	-1.45	0.82	3.7×10^{10}	0.43	0.0030

Table 2 MeCN 中の 酸素分子による 蛍光消光 (298K)

5 考察

消光によるフリラジカル収率を求める実験から、フリラジカルが生成する寄与 (Φ_R) は、三重項が生成する寄与 (Φ_T) に対し、無視できるほど小さいことがわかった。また、酸素分子による蛍光消光の Φ_R は、芳香族化合物間の電子移動蛍光消光の Φ_R より約2桁小さいこともわかった。^[13,14] さらに、 $\Phi_R + \Phi_T$ は、1になっていない。

加えて、電子移動反応の自由エンタルピー変化 ΔG が、 -1 eV より小さな系でも三重項生成収率 Φ_T が 0.4 程度の大きな値をとるという事実から、酸素分子による蛍光消光が外圏型電子移動によって起こっているのではないと予想される。

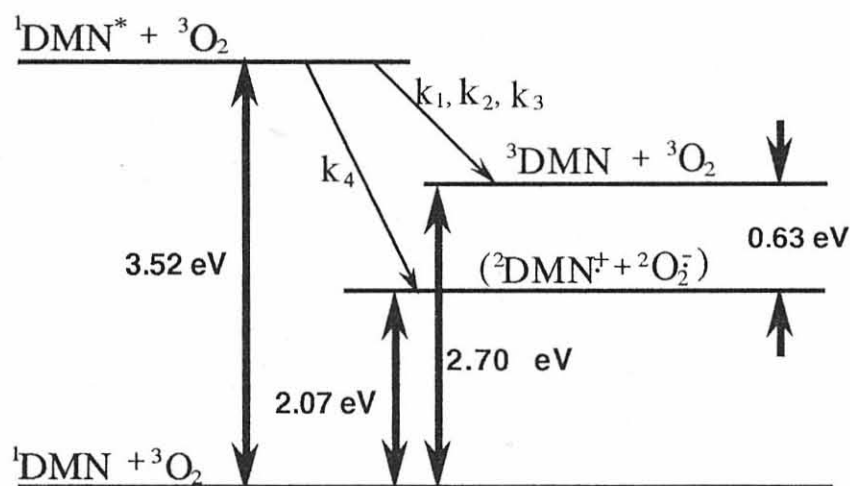
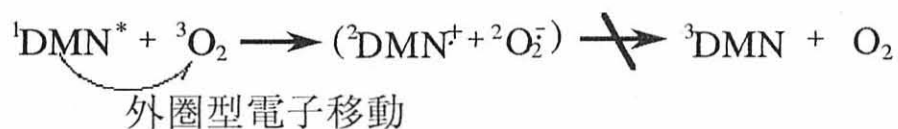


Figure 14 2,6-ジメトキシナフタレンのエネルギー準位

ここで、外圏型電子移動によって蛍光消光が起こっていると仮定すると、生成したラジカルイオン対内の逆電子移動により、三重項が生成しているとも考えられる。しかし、2,6-ジメトキシナフタレンの場合、ラジカルイオン対のエネルギーレベルは、三重項のレベルより 0.63 eV 低いことがわかっており、蛍光消光が外圏型電子移動によって起こるならば、三重項生成収率 Φ_T は 0 になるはずで、 Φ_T が、0.43 であるという実験事実と矛盾する。

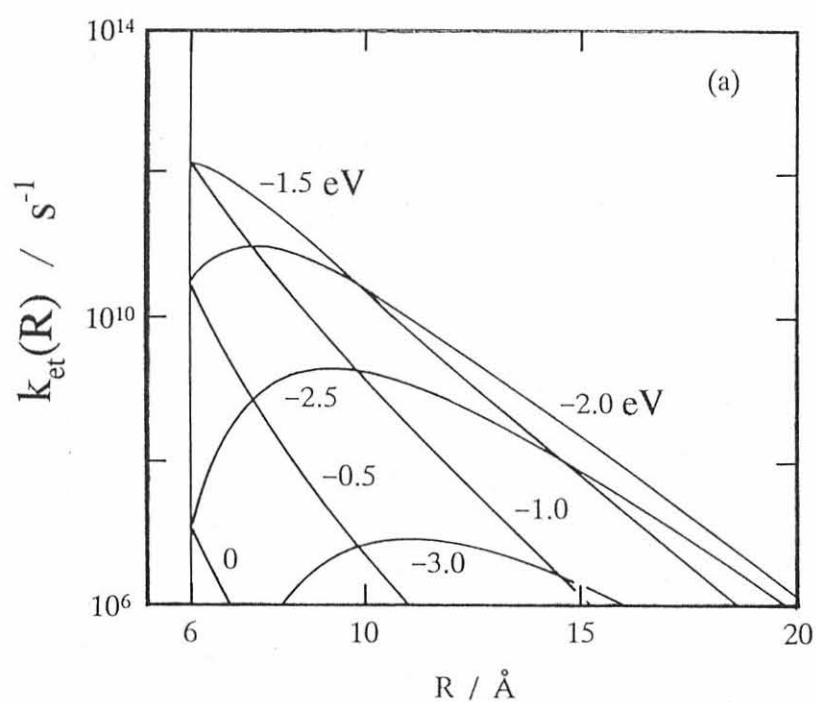
Tachiya と Murata ^[15] は、Marcus 理論^[16] より、いくつかの自由エンタルピー変化 ΔG について、電子移動の速度定数 k_{et} の、距離 R 依存性を計算した。芳香族化合物間の電子移動では、電子供与体の半径 r_D 、受容体の半径 r_A は、ともに、3 Å ぐらいで、その計算結果は Figure 15(a) のようになる。酸素分子は結合距離が 1.21 Å なので、電子受容体半径 r_A を 1 Å として同じ計算をすると、Figure 15(b) のようになった。

芳香族化合物間の電子移動では、自由エンタルピー変化 ΔG が減少するにしたがい、速度定数 k_{et} の極大値が右にシフトしているが、酸素分子との電子移動では、 ΔG が -3 eV でも、速度定数の極大値が現われない。また、 ΔG が -1.5 eV の系で、距離 R が 10 Å の外圏型電子移動の場合、芳香族化合物間では k_{et} が 10^{10}s^{-1} であるのに対し、酸素分子への電子移動では、 10^2s^{-1} で、8 桁小さな値であることがわかる。

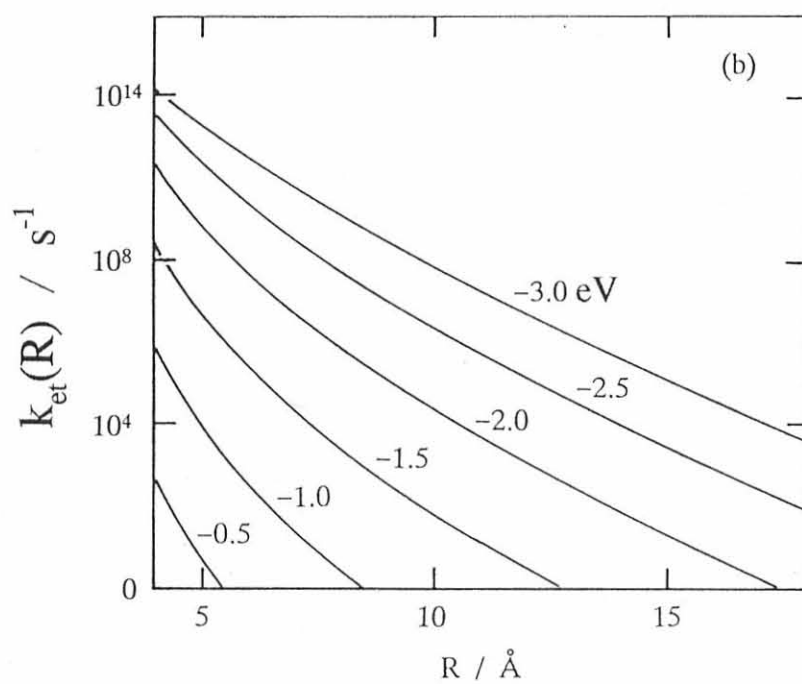
$$k_{et}(R) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J^2}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda_S}} \exp\left[-\frac{(\Delta G + \lambda_S)^2}{4 k_B T \lambda_S}\right] \quad [\text{X}]$$

$$\lambda_S = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_D} + \frac{1}{r_A} - \frac{2}{R} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad [\text{XI}]$$

$$J^2 = J_0^2 \exp[-\beta \{R - (r_D + r_A)\}] \quad [\text{XII}]$$



(a) 芳香族化合物間の電子移動 ($r_D = r_A = 3 \text{ \AA}$)

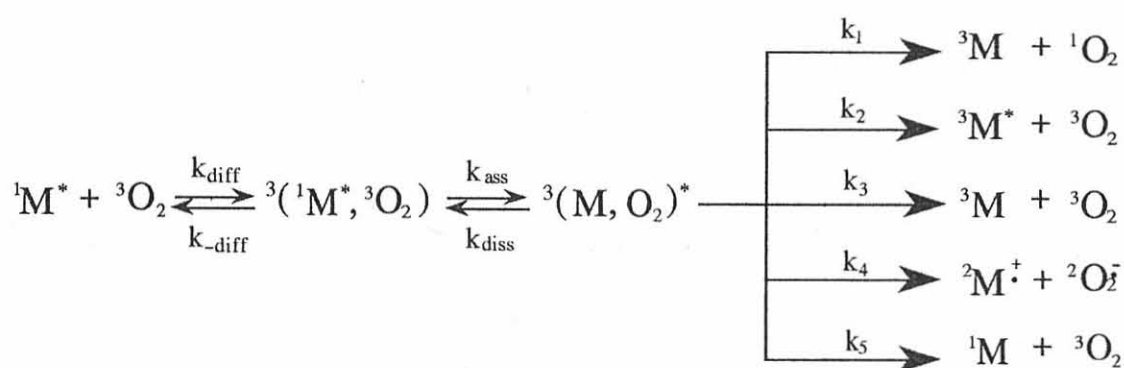


(b) 酸素分子との電子移動 ($r_D = 3 \text{ \AA}$, $r_A = 1 \text{ \AA}$)

Figure 15 各 ΔG における、電子移動の速度定数 k_{et} の距離 R 依存性

6 総括

以上のことから、アセトニトリル中における、酸素分子による蛍光消光では、芳香族化合物による消光と違い、 $\Delta G = -1.45\text{eV}$ の系でも、外圏型電子移動が起こりにくく、エキシプレックス形成^[17] が、主な消光過程になっていると考えられる。このことは、酸素分子が芳香族化合物に比べて小さく、Marcus 理論の溶媒の再配向エネルギー λ_s が著しく増加し、外圏型電子移動を想定した速度定数 k_{et} の値がかなり小さくなるという理論計算と一致している。



Scheme 5 エキシプレックス形成

7 文 献

1. K. Kikuchi, C. Sato, M. Watabe et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115
2. 佐藤 千佳 東北大学 博士論文 **1993**
3. 伊藤 寛明 東北大学 卒業研究 **1991**
4. 渡部 正憲 東北大学 卒業研究 **1992**
5. R. Potashnik, C. Goldschmidt et al. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 9
6. T. Shida *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*, Elsevier
7. 國分 洪 新実験化学講座 4 光Ⅱ-8 丸善
8. J. Riddick et al. *Organic Solvents*, Wiley-Interscience
9. K. Kikuchi *Triplet-Triplet Absorption Spectra*, Bunshin
10. 橋詰 勝彦 東北大学 卒業研究 **1992**
11. 河部 信義 東北大学 卒業研究 **1994**
12. D. Volman et al. *Advances in Photochemistry Vol. 14*, Wiley
13. 丹羽 妙子 東北大学 修士論文 **1991**
14. 永田 岳志 東北大学 修士論文 **1994**
15. M. Tachiya, S. Murata *J. Phys. Chem.* **1992**, 96
16. R. Marcus *J. Chem. Phys.* **1956**, 24
17. J. Birks *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley

8 謝 辞

研究生生活全般にわたりご指導してくださいました、國分決教授に感謝いたします。先生は、この3月末日にご退官されますが、これからもお体に気をつけて、また、大好きな山にでも足を運んでいただけたら嬉しく思います。卒業研究をまとめるにあたり、最初から最後まで、親切にご指導くださいました菊地公一助教授に感謝いたします。先生は、この4月から北里大学理学部物理学科に赴任されることになっておりますが、ますますのご発展を心からお祈り申し上げます。また、適切な助言を与えてくださいました理論化学講座の皆様にも、感謝いたします。

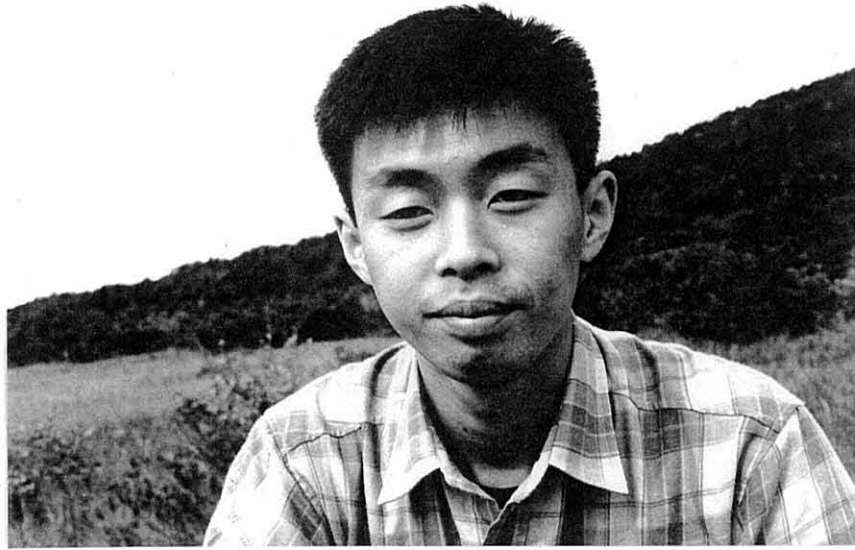
これで、長くも短くもあった大学4年間が、無事終わるわけですが、ここまで来られたのは、多くの先生方をはじめ、いつもそばにいてくれた友人たちのおかげと感謝しております。中学からのつきあいの木村朋由(医学部)。星征雅(法学部)をはじめとする山友達たち。ピアノ仲間である相澤博幸(分析化学講座)と伊勢俊大(合成有機化学講座)。水泳仲間である河内英雄(工学部)。上野哲嗣(錯塩化学講座)をはじめとする化学教室の友人たち。理論化学講座の小沢功、佐藤隆、河部信義。その他多くの友人たちに感謝します。そして、大学院の入学試験など辛いことが多かったこの1年間、常に僕を励ましてくれた生物有機化学講座の鈴木理子さんには、深く感謝しています。

最後になりましたが、わがままなこの僕をここまで育てて、中学3年生のころから憧れていた自然科学に生で接する機会を与えてくれた両親に、深く心から感謝いたします。

1994年3月22日

仙台向山の自室にて

岡村 浩 司



◆◆◆ 著者近影 ◆◆◆

晩秋の 八甲田連峰 毛無岱 にて

撮影 星 征雅（法学部4年）