The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	金属錯体および関連系の光電子移動と電荷分離 : ナノ・ピコ秒レーザーホトリシスによる研究
Author(s)	塩山, 洋
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1119
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

金属錯体および関連系の光電子移動と電荷分離

——ナノ・ピコ秒レーザーホトリシスによる研究

1985年2月

塩山　洋

目　次

		page
第1章	序論	1
第2章	実験	4
2-1	試薬	
2-2	分子集合体及び溶媒	
2-3	測定装置	
第3章	励起CT錯体の超高速失活過程	15
3-1	はじめに	
3-2	強いCT錯体の光イオン解離収率	
3-3	ピコ秒レーザーホトリシス	
3-4	イオン解離と基底状態への失活過程	
第4章	励起金属錯体-消光剤系のラジカル生成収率	27
4-1	はじめに	
4-2	電子移動消光反応	
4-3	ラジカル解離の絶対収率の測定	
4-4	各消光剤添加系のラジカル解離収率の決定	
4-5	各種金属錯体系のラジカル解離収率の決定	
4-6	ラジカル解離収率	
4-7	$Os(bpy)_3^{2+}$-消光剤系のピコ秒ホトリシス結果	
第5章	励起芳香族炭化水素の金属イオンによる消光の機構	54
5-1	はじめに	
5-2	けい光消光の速度定数	
5-3	窒素レーザーホトリシス結果	
5-4	ピコ秒レーザーホトリシス結果	
5-5	無けい光性錯体形成による消光の機構	

第6章　モリブデンクラスターの励起状態　69
6-1　はじめに
6-2　$Mo_6Cl_{14}^{2-}$ の最低励起状態
6-3　電子移動消光

第7章　$Eu(fod)_3$ 発光の消光機構　77
7-1　はじめに
7-2　励起 $Eu(fod)_3$ と消光剤との相互作用
7-3　エキサイプレックスを経る失活過程

第8章　$Ru(bpy)_3^{2+}$ - カチオン性消光剤系の
分子集合体中における電子移動消光　86
8-1　はじめに
8-2　PVSK添加水溶液中における $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の MV^{2+} による消光
8-3　その他の系における $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の消光
8-4　分子集合体中での $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の減衰曲線
8-5　色素レーザーホトリシス
8-6　PVSK添加系に於ける $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の塩効果

まとめ　99

参考文献　101

参考論文　105

謝辞　106

第1章　序論

光により励起された分子が他の分子と相互作用をしてたどる緩和過程を調べると，化学反応の機構を解明する上での有益な情報を得る事ができる。その際の測定法の1つであるNorrishとPorterによって開発されたフラッシュホトリシス法は，励起光源がフラッシュランプからナノ秒レーザー，ピコ秒レーザーへと進歩するに従い，重要性が増しつつある。例えばこのレーザーホトリシス法により，有機芳香族化合物の励起状態が，他の化合物とエネルギー移動や電子移動反応あるいはエキサイプレックス形成といった種々特異な緩和過程をたどっている事を時間分割吸収及び発光スペクトルを測定して，より直接的に追跡することが可能である。

一方，太陽エネルギーの化学的変換法として，太陽電池による方法の他に，太陽光によって励起された化合物を用いて電荷分離をひき起こし，最終的には水を水素と酸素に分解する方法がある。後者の方法に関して，用いる化合物は劣化に対する安定性等の理由から，金属錯体が有利であると考えられている。

しかしこの場合，励起分子や電子伝達系の種類を換え疑似太陽光を照射した場合に発生する水素の量に関してはよく研究されているが，光を吸収して生じた金属錯体の励起状態についての物理化学的な定量的研究は非常に少ない。またこれらの金属錯体に関する基礎研究は，金属を含まない有機化合物の励起状態の挙動との類似点や相違点を検討するという点に

於ても大変興味深いと思われる。

以上の事を踏まえ，著者はレーザーホトリシスの手法を用い，種々の金属錯体の励起状態の溶液中での緩和過程 ―― 特に電子移動反応とラジカル解離過程 ―― を研究し，有機芳香族化合物の場合と比較した。

第2章では使用した試薬の合成法や製精法並びに測定に用いた装置について述べる。

第3章では金属錯体と比較する意味で芳香族化合物の励起一重項状態 ―― 特に可視領域に吸収帯を持つ強いCT錯体系を中心として ―― からの緩和過程について述べる。

また第4章では太陽エネルギー変換のphotosensitizerとしてよく用いられている$Ru(bpy)_3^{2+}$，あるいは異なった中心金属や配位子を持つ金属錯体の励起状態と消光剤分子が相互作用して電荷分離が起こる過程について考察する。

更に第5章では，消光剤としての金属イオンの性質を調べた。即ち，励起芳香族炭化水素を閉殻重金属イオンで消光し，消光機構が無い光性錯体の形成とそれにひき続く早い三重項の生成過程である事を見い出した。

第6章では，より複雑な構造を有するモリブデンクラスターの励起状態の性質について述べる。また第7章では希土類金属であるユーロピウムの錯体が電子供与性消光剤と一種のエキサイプレックスを形成する事に関して報告する。エキサイプレックス発光の観測は金属錯体の光化学反応初期過程に関する限り，大変まれな例であると考えられる。

また $Ru(bpy)_3^{2+}$ はカチオンであり，良い蛍光プローブとして使える事から，SLS ミセルや DHP ベシクル等（SLS，DHP 等の略称は第2章参照）のアニオン性分子集合体と水溶液との界面についての知見を得る事ができた。この事に関しては最後の第6章で考察する。

本論文の構成はおおよそ以上の様な内容である。細かい相違は認められるものの，金属を有する化合物の光化学反応初期過程は有機芳香族化合物系のそれと類似の考え方で解釈が可能である事がわかった。

第 2 章　　実 験

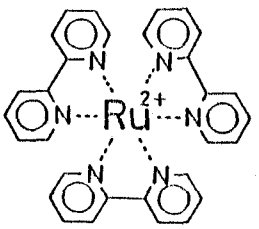
実験に用いた試薬・溶媒の合成法並びに精製法について述べる。また必要と思われる化合物については構造式を添えておく。

2-1　試薬

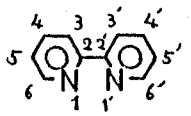
(1)　$Ru(bpy)_3^{2+}$　　文献[1]の方法に従い塩化ルテニウム(Ⅲ)三水和物(三和化学)と2,2'-ビピリジン(東京化成G.R.)を水:エタノール(1:19)中で72時間還流して合成し，水からの再結晶を4回くり返して精製した。

(2)　$Ru(phen)_3^{2+}$　　上記の$Ru(bpy)_3^{2+}$と同様の方法で2,2'-ビピリジンの代わりに1,10-フェナントロリン(東京化成G.R.)を用いて合成・精製した。

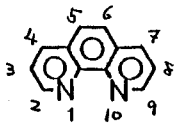
また その他のルテニウム錯体は東京工業大学 田附研究室で合成及び精製されたものをいただいた。(表4-3参照)



(1)



(bpy)



(phen)

(3) $Os(bpy)_3^{2+}$

濃塩酸にヒドラジン塩酸塩（半井 G.R.）と OsO_4（メルク）をとかして乾燥するまで加温し，これに 2,2'-ビピリジルをまぜて封管し 270°C で1時間加温して合成した。[2] 再結晶は水よりおこなった。吸収・発光は文献と一致した。[3]

(4) $Os(phen)_3^{2+}$

OsO_4 と HBr を 2 時間還流した後 NH_4Br（半井 G.R.）を加え冷却して無水エタノールを加えると黒色沈殿 $(NH_4)_2[OsBr_6]$ が得られる。これをグリセロール中で加温してとかし，1,10-フェナントロリンを加えて 250～270°C で約 20 分間処理した後 100°C まで冷却して湯を加え HCl, KI を加えると黒色沈殿 $Os(phen)_3I_2$ が得られる。[4]
精製はセファデックス LH 20 を用いてゲル沪過する事により行なった。吸収・発光は文献と一致。[3]

(5) $Cr(bpy)_3^{3+}$

大阪大学 理学部 野村研 古江博士からいただいた。[5),6)]

(6) $Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$

6塩化イリジウム(Ⅲ)ナトリウム（Na_3IrCl_6）（キシダ化学）と 5,6-ジメチルフェナントロリン（東京化成 G.R.）とをめのうにゅうばちを用いて細かく粉砕してまぜ，真空中で封管した後 220°C で 4 時間処理して合成した。[7)]
セファデックス LH 20 によるゲル沪過法で精製した。吸収・発光スペクトルは文献と一致した。[8),9)]

(7) $Ir(4,4'\text{-}Me_2bpy)_2Cl_2^+$

K_3IrCl_6（三和化学）と 4,4'-ジメチルビピリジン（Fluka p.a.）とをめのうにゅうばちを用いて粉砕してまぜ，真空中で封管して 220°C で 4時間

処理して合成した。[7] また セファデックス LH 20 で ゲル沪過する事により精製した。 吸収及び発光は文献値と一致した。[7]

(8) モリブデンクラスター　$(H_3O)_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]\cdot 6H_2O$
大阪大学基礎工学部 斎藤研究室で合成並びに精製されたものをいただいた。[10]

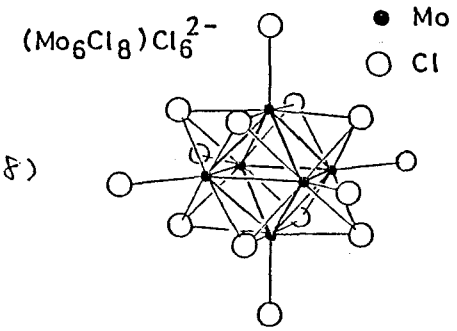
(9) $Eu(fod)_3$　1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオナト ユーロピウム。 メルク社のものをそのまま使用。また五酸化リンを乾燥剤として減圧中で保存。

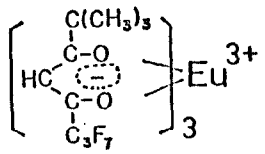
(10) $AgClO_4$　三津和化学 G.R. を真空ラインで減圧乾燥した後使用した。

(11) $Pb(ClO_4)_2$　半井化学 G.R. を真空ラインで減圧乾燥した後使用した。

(12) $TlNO_3$　三津和化学 G.R. を真空ラインで減圧乾燥した後使用した。

(13) $CuCl_2\cdot 2H_2O$　半井化学 G.R. をそのまま使用。

(8)


(9)


(14) ピレン　　和光純薬 G.R. をエタノールで再結晶の後，真空昇華により精製して使用した。

(15) 1-ピレンスルホン酸　　文献に示す方法[11),12)]によりピレンをスルホン化して合成した。

(16) N-エチルカルバゾール　　又賀研究室で精製され保存されていたものを使用した。

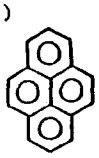
(17) ピロメリト酸二無水物 (PMDA)　　和光純薬 G.R. をエチルアセテートから再結晶した後，真空昇華する事により精製した。

(18) N,N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウムジクロライド　　メチルビオローゲン (MV^{2+}) と略称
東京化成 G.R. をエタノールで再結晶して使用した。

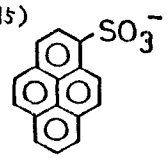
(19) プロピルビオローゲンスルホネート (PVS°)　　大阪大学理学部野村研究室 古江博士にいただいた。

(20) ベンゾキノン　　又賀研究室で精製され保存されていたものを使用した。

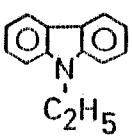
(14)



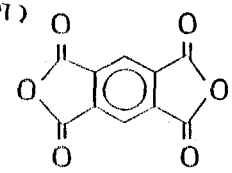
(15)



(16)

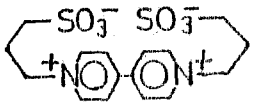


(17)



(18)

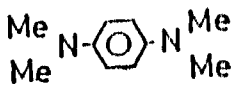
(19)



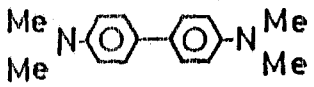
(20)

(21) N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン (TMPD)	塩酸塩(東京化成 G.R.)を水にとかし，アンモニアで free amine を沈殿させ，それを真空昇華して精製した。
(22) N,N,N',N'-テトラメチルベンジジン (TMB)	半井化学 G.R. をエタノールで再結晶後 真空昇華して精製した。
(23) N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD)	東京化成 G.R. をエタノールで再結晶した後に使用した。
(24) 3,3'-ジメチルベンジジン (DMB)	和光純薬 G.R. をエタノールで再結晶の後，真空昇華して精製した。
(25) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ピレンジアミン	大阪大学工学部 野上隆博士よりいただいた。
(26) フェノチアジン	半井化学 E.P. をそのまま使用。

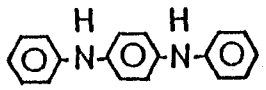
(21)



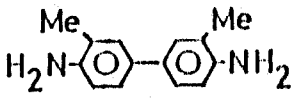
(22)



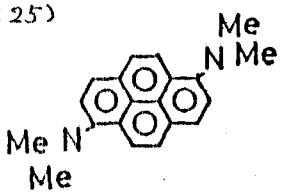
(23)



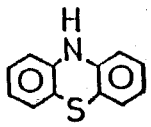
(24)



(25)



(26)



(27) 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）　東京化成一級試薬をアセトン：n-ヘキサン（1:4）で再結晶の後，アセトン：n-ヘキサン（1:9）で2回再結晶して精製した。

(28) p-アニシジン　又賀研究室で精製され保存されているものを用いた。

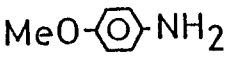
(29) β-ナフチルアミン　半井化学G.R.をリグロインで2度再結晶の後，真空昇華したものを用いた。

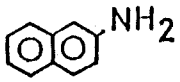
(30) N,N-ジメチルアニリン（DMA）　半井化学G.R.を無水酢酸で前処理後，KOHで脱水し，減圧蒸留の後真空蒸留して精製した。

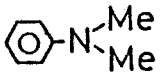
(31) トリエチルアミン
(32) ジフェニルアミン
(33) トリフェニルアミン
(34) p-ジメトキシベンゼン

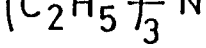
いずれも又賀研究室で精製され，保存されているものを使用した。

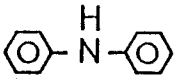
(27)

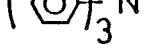
(28)


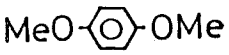
(29)


(30)


(31)


(32)


(33)


(34)


2-2　分子集合体及び溶媒

(35) ラウリル硫酸ナトリウム (SLS)　　半井化学 S.U. Grade をそのまま使用。

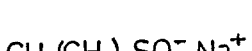
(36) ポリビニル硫酸カリウム (PVSK)　　半井化学 G.R. をそのまま使用。

(37) ポリビニルアルコール (PVA)　　半井化学一級試薬をそのまま使用。

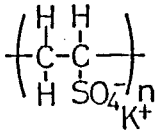
(38) ポリメタクリル酸ナトリウム (PMAS)　　Polysciences, Inc. のものをそのまま使用。

(39) ジヘキサデシルリン酸ナトリウム (NaDHP)　　文献[13]に示す方法で合成したDHPをエタノール中でNaOHと反応させてNaDHPを得た。ベシクルを形成させる為に、水溶媒にNaDHPを添加し、60°Cで30分間 Branson Model 185 sonifierset で超音波処理した。

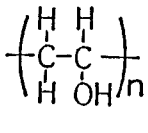
(35)



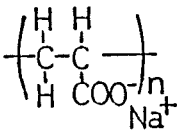
(36)



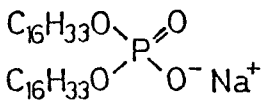
(37)



(38)



(39)



(40) アセトニトリル　　和光純薬スペクトル用試薬をそのまま使用した。

(41) N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）　　和光純薬特級試薬を減圧蒸留した後に使用した。

(42) 水　　イオン交換水を単蒸留の後，更に非沸点法により蒸留して精製したものを使用した。

(43) ベンゼン　　和光純薬スペクトル用試薬をそのまま使用。

(44) エチルアセテート　　メルク社スペクトル用試薬をそのまま使用した。

(45) テトラヒドロフラン　　和光純薬スペクトル用試薬をそのまま使用。

(46) アセトン　　和光純薬スペクトル用試薬をそのまま使用。

試料溶液は凍結融解法による脱気あるいは20分以上の窒素置換を行なった。
また測定試料は測定当日に調整を行なった。

2-3 測定装置

(1) 吸収スペクトルの測定

日本分光 UVIDEC-1型分光光度計 並びに 島津自記分光光度計 UV-260 を用いて測定した。

(2) 発光スペクトルの測定

Aminco-Bowman Spectrophotometer 並びに 850型 日立分光けい光光度計を用いて測定した。

(3) ピコ秒時間領域の過渡吸収スペクトルの測定

モードロック Nd^{3+} : YAG レーザー (FWHM ~25p秒) の第2高調波 (532nm) 及び第3高調波 (355nm) を励起光源として用いた。プローブ光には重水に基本波を集光して得られるピコ秒白色光を用い，MCPD・マイクロコンピューター測定システムによりデータ処理した。[14] このホトリシス装置のブロックダイヤグラムを Fig. 2-1 に示す。

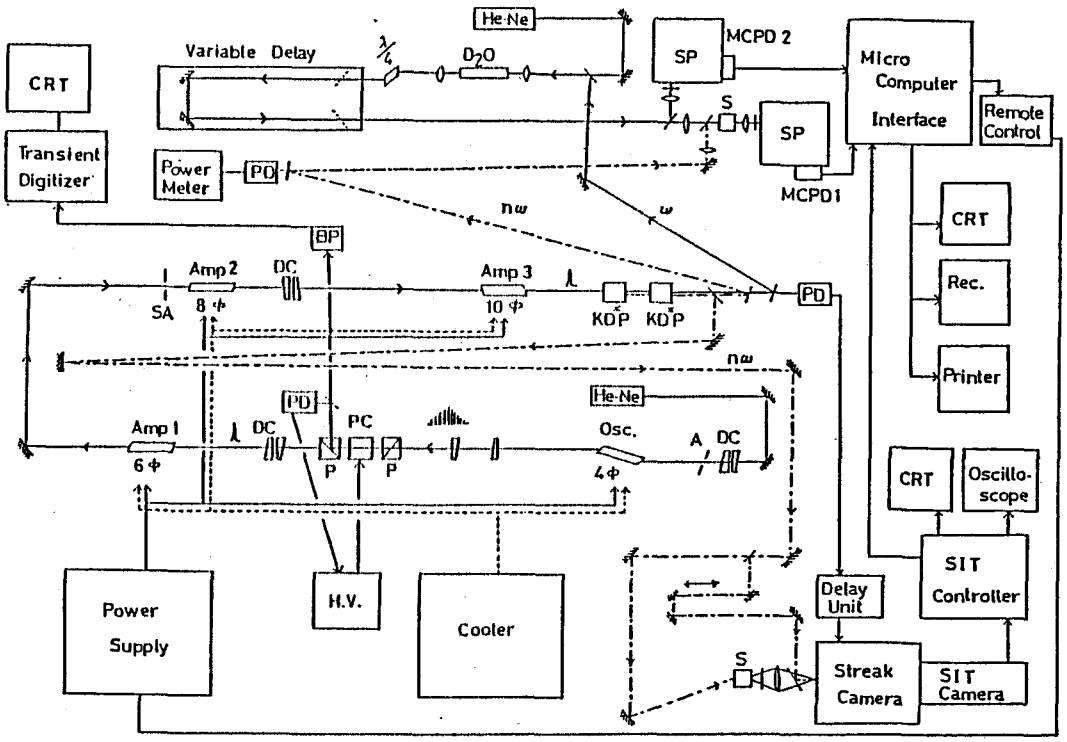


Fig. 2-1 Schematic diagram of the microcomputer-controlled picosecond laser photolysis system. DC, dye cell; A, aperture; P, polarizer; PC, Pockels cell; PD, photodiode; SA, soft aperture; BP, biplanar photodiode; SP, spectrograph; S, sample; Rec., recoder.

(4) ナノ秒時間領域の過渡吸収スペクトルの測定.

大阪大学教養部の Qスイッチ Nd^{3+}:YAG レーザー (FWHM 10 n秒) を励起光源としたホトリシス装置をお借りして測定した。モニター光はパルス動作 Xe ランプで, データ処理はマイクロコンピューターを用いて行なった。

(5) マイクロ秒時間領域の過渡吸収スペクトルの測定.

同軸型フラッシュランプ励起色素レーザーを用いたホトリシス装置のブロックダイヤグラムを Fig 2-2 に示す。発振させた色素は Phase-R 社製の Green 4 (503 nm, 35 mJ) と Violet 2 (423 nm, 5 mJ) でそれぞれのレーザーパルスの FWHM は ≈ 300 n秒であった。パルス動作させた Xe ランプをモニター光に用い, それを浜松ホトニクス製光電子増倍管 R406 並びに川崎エレクトロニカ(株)社製 M-50E 型トランジェントメモリーの測定系を用いて観測した。

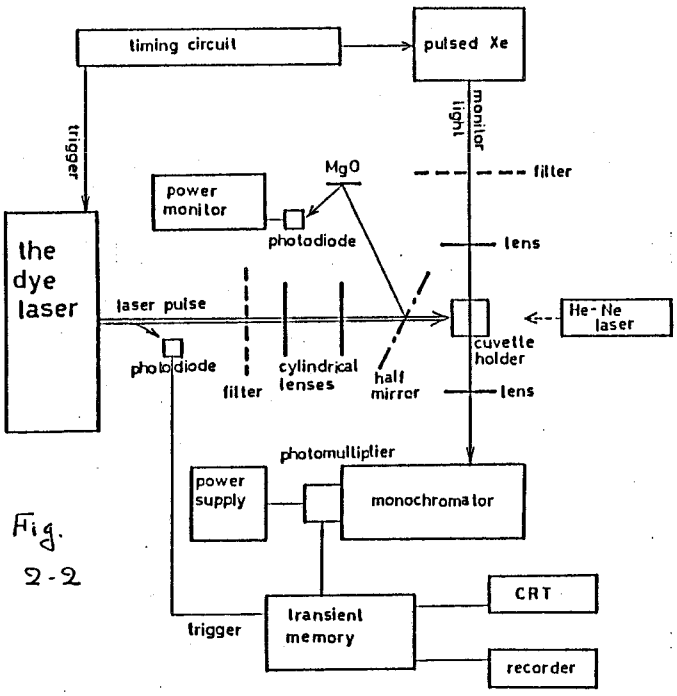


Fig. 2-2

必要な励起光の波長が紫外領域である場合は, TEA型 N_2レーザーホトリシスシステム[15]を用いた。

またエキシマーレーザー (XeF, 351 nm) を励起光源とするホトリシス装置も, 強いパワーの励起光が必要な場合に使用した。

(6) 発光寿命の測定

励起光源は必要に応じて上記のモードロック Nd^{3+}:YAG レーザー，フラッシュランプ励起色素レーザーの他，ピコ秒ルビーレーザーの第2高調波（347 nm）を用いた。

観測は通常の場合光電子増倍管 1p28を，また数十ナノ秒の時間オーダーの観測についてはマルチチャンネルプレート（MCP）型光電子増倍管（浜松ホトニクス R-1194UX）を用い ストレージオシロスコープに発光減衰を記録し写真に撮って解析した。また マイクロ秒オーダーの減衰に関しては，光電子増倍管 R-406 - トランジェントメモリーの測定系を用いた。

第3章　励起CT錯体の超高速失活過程

3-1　はじめに

2種類の化合物を混合すると，これらの分子の間に相互作用が働き分子化合物が形成されるという現象は19世紀から知られていた。その後Mullikenが量子力学的手法を用いて，この相互作用の原因は電子供与体と電子受容体との間の電荷移動である事を解明した。[16] この理論がきっかけとなり，近年多くの電荷移動（CT）錯体に関する研究がなされている。[17] 例えば電子供与体（ドナー）分子のイオン化ポテンシャルが小さい程　また電子受容体（アクセプター）分子の電子親和力の大きい程，電荷移動吸収スペクトルは長波長に存在するというのはよく知られた事実である。

また日夏らは[18] CT錯体を極性溶媒中で光励起した際に，光イオン解離の起こる収率は (1) 供与体と受容体の化学的性質によって決まり　(2) 同じ様な化学的性質を持つ一連の錯体系の場合　供与体のイオン化ポテンシャルの減少あるいは受容体の電子親和力の増大に伴い　収率が小さくなるという事を見い出した。

ピロメリト酸二無水物（PMDA）とイオン化ポテンシャルの充分低い供与体分子との間で形成されるCT錯体は，電荷移動吸収帯が可視部に存在するので，橙色あるいは赤色であり，また上記の議論からイオン解離収率も低いと予想される。本章ではこの様な電荷移動錯体の光励起状態での挙動について観測し，一般の芳香族化合物の励起一重項状態や三重項状態あるいは本論文の第4章以降に述べる金属錯体

の励起状態からの光イオン解離過程と比較する。

尚本章ではイオン解離という語句を使用しているが，これは第4章で用いたラジカル解離と同じ意味である。また第4章では問題にしている金属錯体が最初から電荷を持つイオンである事から，電子移動した後に起こる解離をラジカル解離と呼ぶ事にした。

3-2 強いCT錯体の光イオン解離収率.

Fig. 3-1 にTCNBやPMDAを電子受容体に用いた一連のCT錯体の光イオン解離収率を示す。この図から電子供与体のイオン化ポテンシャル(Ip)が減少するに従い解離収率が減少しているのがわかる。更に今回PMDAとイオン

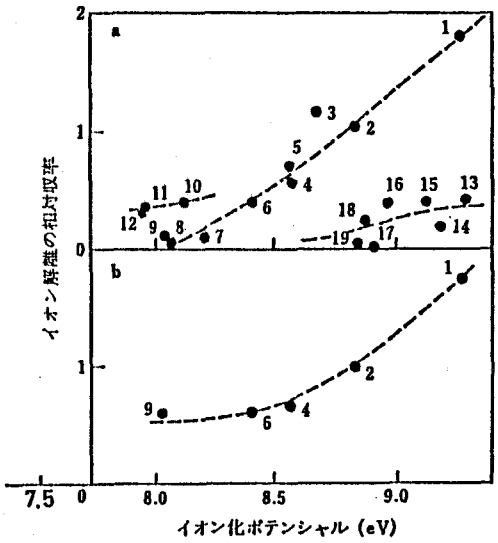


Fig. 3-1 CT錯体の光イオン解離と供与体のイオン化ポテンシャルとの関係. (a) TCNB錯体, (b) PMDA錯体. 1：ベンゼン, 2：トルエン, 3：*n*-ブチルベンゼン, 4：*m*-キシレン, 5：*o*-キシレン, 6：メシチレン, 7：アニソール, 8：*p*-メチルアニソール, 9：デュレン, 10：ナフタレン, 11：*β*-メチルナフタレン, 12：*α*-メチルナフタレン, 13：ピリジン, 14：*N*, *N*-ジメチルホルムアミド, 15：*β*-メチルピリジン, 16：3,5-ジメチルピリジン, 17：フラン, 18：チオフェン, 19：DMSO. 溶媒：アセトニトリル

化ポテンシャルのより小さい電子供与体とで形成される，所謂強い電荷移動錯体に関して光イオン解離を測定した。

測定したCT錯体の電子供与体及びそのイオン化ポテンシャル等のデータを表3-1に，また電荷移動吸収スペクトルをPMDA-ピレン系を例にとりFig.3-2に示す。

これらのCT錯体系に関してフラッシュランプ励起色素レーザー（λ_{ex} = 503nm，35mJ）を励起光源に用いてレーザーホトリシスを行なったが，波長665nmに特徴的な吸収ピークのある過渡吸収スペクトル（$PMDA^-$）は全く観測されず，光イオン解離収率が大変低い事が明らかとなった。

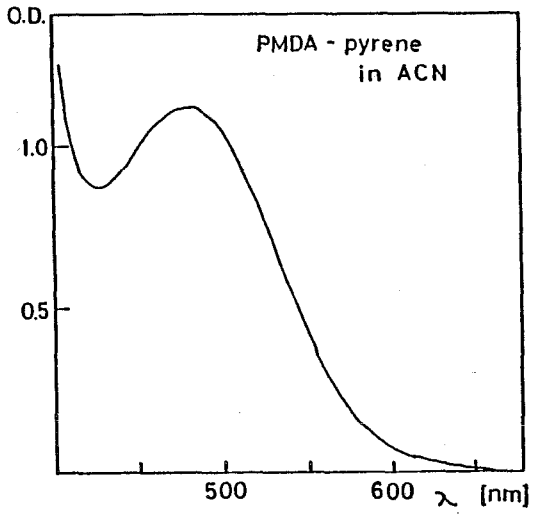
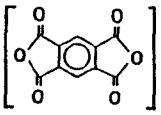


Fig. 3-2
アセトニトリル溶媒中に於けるPMDA-ピレン系の電荷移動吸収スペクトル.

表 3-1

electron acceptor	electron donor	Ip(D) [eV]	λ_{max} [nm]
PMDA	pyrene	7.55	475
	1,2-benzanthracene	7.45	470
	N-ethylcarbazole	7.4	490 shoulder
	N,N'-dimethylaniline	7.14	510

3-3　ピコ秒レーザーホトリシス

光イオン解離収率は一般に，励起状態に於て電荷分離する反応と無輻射失活する反応のそれぞれの速度定数の比で決定される。つまり光イオン解離が観測できなかったという事から，イオン解離の速度定数に比べ失活の速度定数が非常に大きい事が予想できる。この速い無輻射失活の過程を調べる為に強い電荷移動錯体であるPMDA・ピレン系を例にとり，モードロック Nd^{3+}：YAG レーザーの第2高調波を励起光源としてピコ秒時間領域の過渡吸収スペクトルを観測した。

尚溶媒は無極性溶媒であるベンゼンから，極性溶媒のアセトニトリルまで，誘電率の異なった5種類の溶媒を用いた。

Fig. 3-3 にはベンゼンを溶媒として用いた時得られた過渡吸収スペクトルを示す。スペクトルは励起直後から減衰して消失するまで同じ特徴的な形状であり，これはピレンからPMDAに電子が移動して得られる電子移動状態の吸収である事がわかる。そしてこの過渡吸収は電荷移動錯体が励起される事によって生じた励起CT状態のものであると思われる。

また同じくPMDA-ピレン系に関して溶媒にエチルアセテート，テトラヒドロフラン，アセトン，アセトニトリル

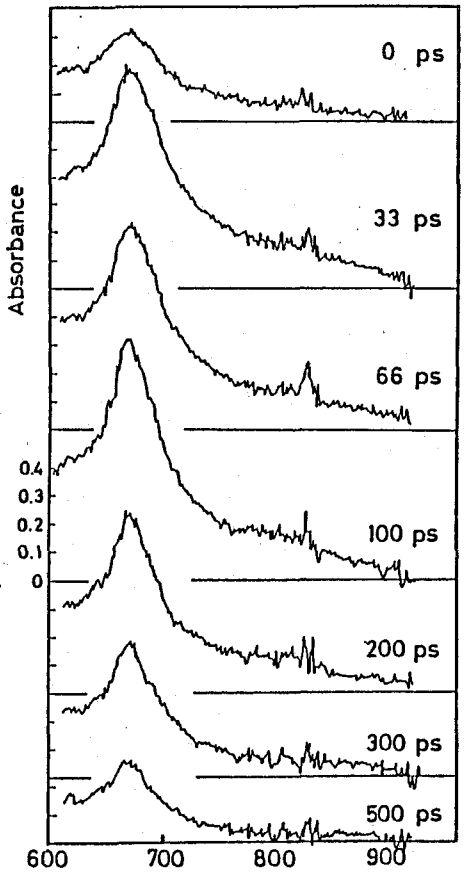


Fig. 3-3　PMDA-ピレン／ベンゼン

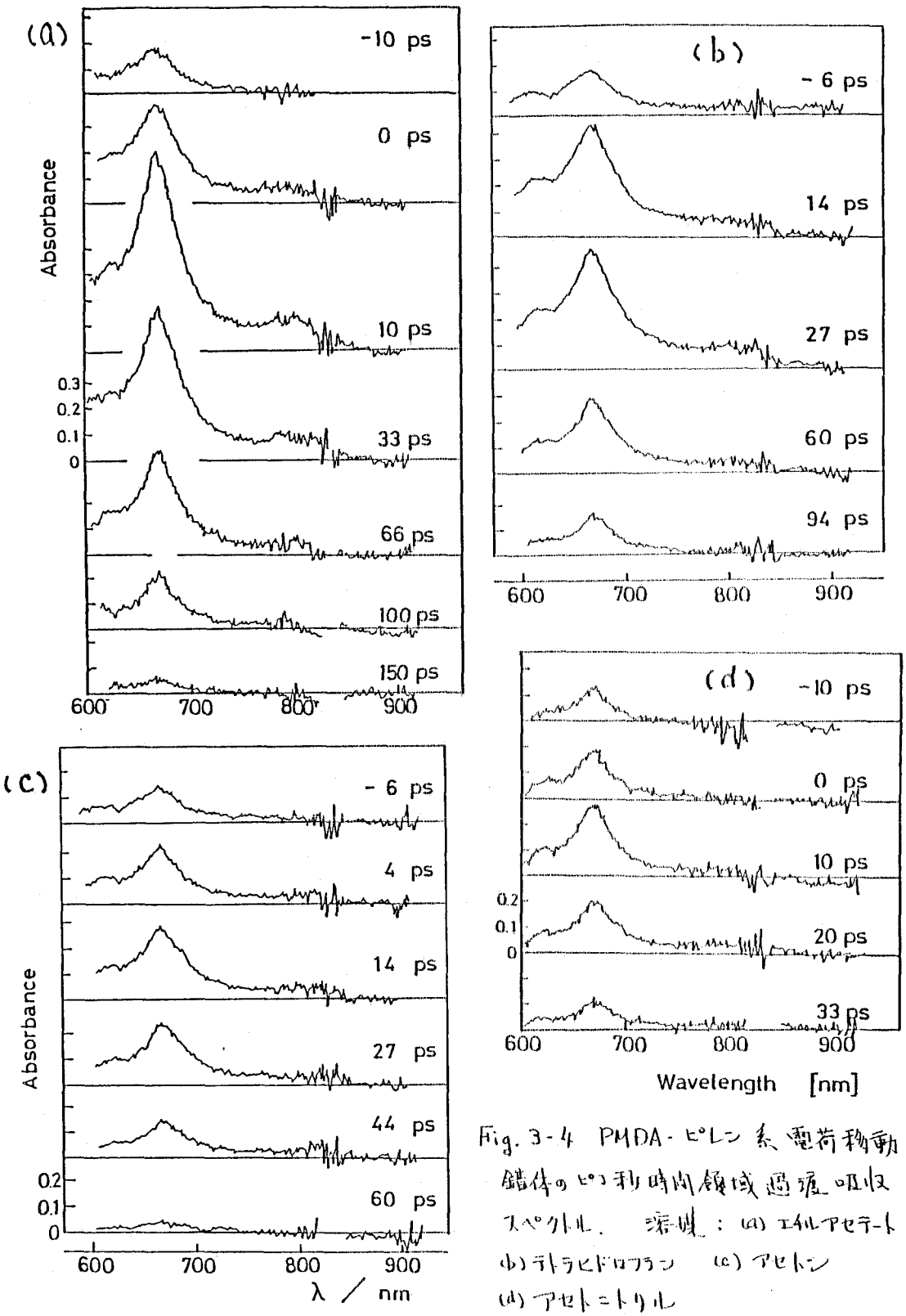


Fig. 3-4 PMDA-ピレン系電荷移動錯体のピコ秒時間領域過渡吸収スペクトル。溶媒：(a) エチルアセテート (b) テトラヒドロフラン (c) アセトン (d) アセトニトリル

を用いた場合についても，ベンゼンの場合に得られたのと同様の過渡吸収が得られた。（Fig. 3-4）

これら5種類の溶媒で得られた，PMDAアニオンの過渡吸収スペクトルの生成及び減衰をFig. 3-5に示した。そして更にこの実測値に最も良い一致が得られる様に，ピコ秒レーザーの励起光のパルス幅（26 ps）及びプローブ光として用いた白色連続光のパルス幅（24 ps）を考慮に入れたシミュレーションによるカーブフィッティングを行ない，励起CT状態の寿命を求めた。[19]

Fig. 3-5に実線で示した様に実測値とシミュ

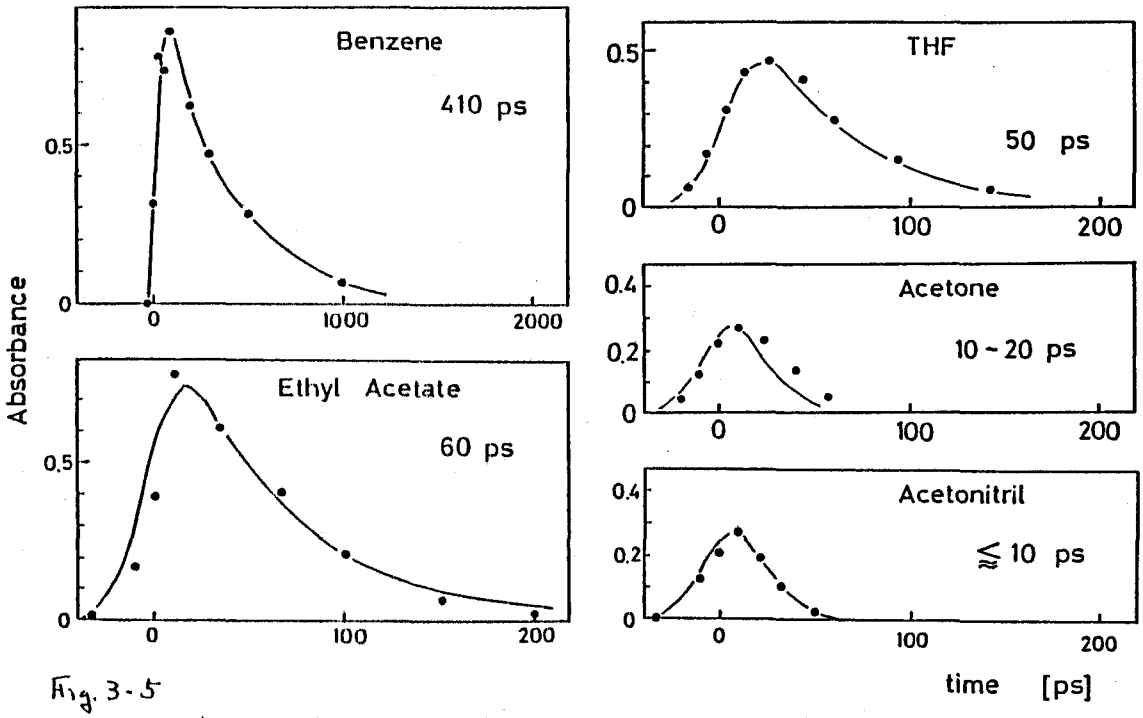


Fig. 3-5

各溶媒中に於けるPMDAアニオンの生成減衰曲線

● ： Fig 3-3，3-4で得られた過渡吸光度

—— ： シミュレーション（see Text）により得られた生成減衰曲線．

（アセトン，アセトニトリルの図には，中間体寿命を10 psとした場合に得られた曲線を示す。

レーションで得られたカーブは良い一致を示し，その際に得られた寿命は図中に添えてある。

また それぞれの溶媒中での励起CT状態の寿命と溶媒の誘電率 ε とを表 3-2 にまとめた。この表からは溶媒の極性が大きくなるに従って寿命が明らかに減少しているのが読みとれる。

エチルアセテートより極性の高い溶媒では観測できなかったが，ベンゼン溶媒中に於てこのPMDA・ピレンCT錯体は Fig.3-6 に示す様な発光を示す。この発光収率は，可視領域の発光収率測定に reference としてよく用い

表 3-2

solvent	ε	$\tau_{absorption}$	$\tau_{emission}$
benzene	2.3	410 ps	400 ps
ethyl acetate	6.0	60	-
THF	7.4	50	-
acetone	20.7	10-20	-
acetonitril	37.5	≤10	-

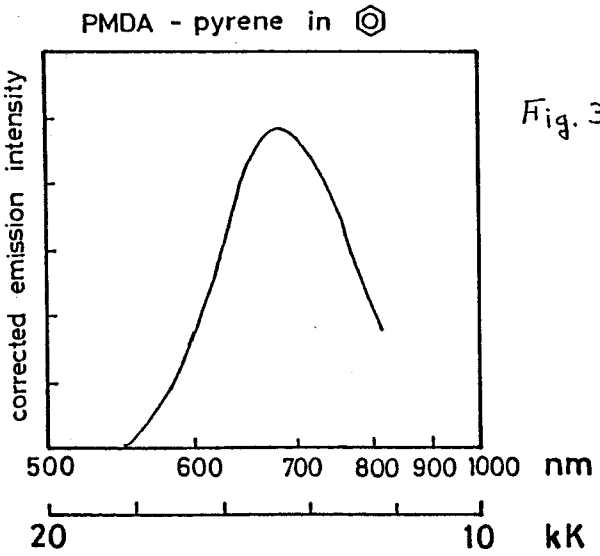


Fig. 3-6
ベンゼン溶媒中で得られるPMDA-ピレン系電荷移動錯体の励起CT状態からの発光スペクトル.

られる $Ru(bpy)_3^{2+}$ からの発光を利用して求めてみると[20]，10^{-4}～10^{-5} のオーダーである事がわかった。また他の極性溶媒中では，850 型日立分光けい光光度計による発光の測定が困難であった事から発光収率は 10^{-6}～10^{-7} より小さい事が予想できる。

またベンゼン溶液中での発光の寿命をストリークカメラを用いて測定すると，400 p 秒の単一指数関数に従い失活しているのがわかった。この寿命は PMDA アニオンの過渡吸収の測定で得られた寿命と非常に良い一致を示した。

3-4　イオン解離と基底状態への失活過程

以上の結果はスキーム 3-1 に基づき，励起 CT 状態のエネルギーレベルを考えると全てうまく解釈する事ができる。

イオン解離の収率は，励起 CT 状態 $(D^{+\cdot} A^{-\cdot})$ からのイオンへ解離する速度定数 k_d と基底状態へ失活する速度定数 k_n とによって決定される。

スキーム 3-1

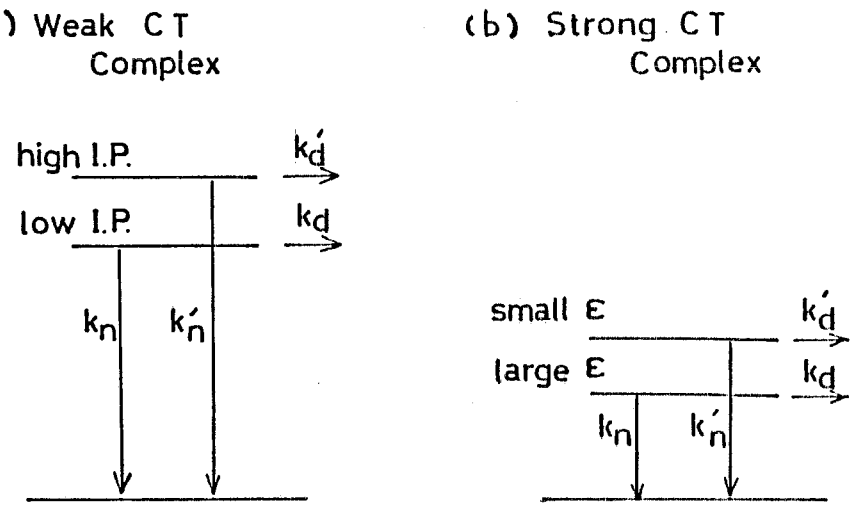
$$
\begin{array}{ccccc}
 & & (D^{+\cdot} A^{-\cdot}) & \xrightarrow{k_d} & D^{+\cdot} + A^{-\cdot} \\
 & & k_n \downarrow \uparrow h\nu & & \\
D + A & \rightleftharpoons & (D \cdots A) & &
\end{array}
$$

$$\eta = \frac{k_d}{k_n + k_d}$$

Fig. 3-1 に示した様な比較的弱いCT錯体系の場合，電子受容体を一定にした時には，電子供与体のイオン化ポテンシャル（Ip）が低くなるとイオン解離収率は小さくなる。Fig. 3-7 (a) に概略図で示した様に，電子供与体にIpの低い化合物を用いた場合 励起CT状態のエネルギーレベルは高いIpの供与体を用いたCT錯体のそれに比べ低くなる。従って基底状態のエネルギーレベルとの差は低いIpの電子供与体で形成されるCT錯体の方が小さく，Energy gap law より失活の速度定数 k_m の値が，高いIpの場合の k_m' より大きくなる。一方イオン解離の起こる速度定数は電子供与体のIpに依存しないので，従って $k_d/(k_m+k_d)$ で表わされるイオン解離収率 η は低いIpの電子供与体で形成されているCT錯体の方が小さいと考える事ができる。

また今回測定した，表3-1に示した様な低いIpを持つ所謂強いCT錯体系では，励起CT状態のエネ

Fig. 3-7



(a)：弱いCT錯体の励起状態の電子供与体依存性
(b)：強いCT錯体の励起状態における溶媒極性依存性

ルギーレベルは充分低い。従って基底状態への失活の速度定数はたいへん大きくなってイオン解離が観測できなかったと思える。

しかし基底状態への失活の速度はイオン解離の速度に比べ大変はやいとは言うものの，励起CT状態は存在し，これが5種類の溶媒中で観測されたピコ秒時間領域の過渡吸収スペクトルに相当する。そして用いた溶媒の極性が高い程，励起CT状態の寿命が短いのは，Fig. 3-7 (b) に基づいて次の様に説明できる。即ち，溶媒の極性が高くなる程，電荷移動が起こっているために極性の強くなっている励起CT状態は安定化され，基底状態との間のエネルギー間隔は狭くなる。従って先程と同様にEnergy gap lawを適用すると，失活の速度がより早くなり，従って励起CT状態の寿命がより短くなる事が容易に理解できる。

尚ここで誘電率 ε なる溶媒中で安定化された励起CT状態のエネルギーは，Dを電子供与体 Aを受容体とすると

$$G(D_s^+ \cdots A_s^-) = E(D/D^+) - E(A^-/A) - \frac{e^2}{\varepsilon R} + \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{37.5}\right)$$

$E(D/D^+)$ ： D/D^+ 系における標準酸化還元電位
$E(A^-/A)$ ： A^-/A 系における標準酸化還元電位
} アセトニトリル中 vs. SCE

$R = R_+ + R_-$ ： D_s^+, A_s^- の半径の和（中心-中心距離）

で与えられる。この式に $E(\text{ピレン}/\text{ピレン}^+) = 1.20\,\text{eV}$[21]，$E(\text{PMDA}^-/\text{PMDA}) = -0.55\,\text{eV}$[22]（標準酸化還元電位の値は実験的に測定できないので代わりに半波電位を使用した。本論文では以下も同様。），また $R_+ = R_- = 3.5\,\text{Å}$ の各値を用いて計算すると，ベンゼン，エチルアセテート，THF，アセトン及びアセトニトリルの各溶媒中での励起CT状態のエネルギーはそれぞれ順に 2.60，1.98，1.91，1.74，1.70 eV であった。

この様に光イオン解離の収率は，イオン解離する速度定数と無輻射失活に代表されるそれ以外の失活過程の速度定数との相対的な大きさのちがいによって決定される事がわかった。その際本章で議論しているCT錯体系の場合，イオン解離及び基底状態への失活が起こる励起CT状態のエネルギーレベルが，波長に換算すると紫外領域に相当する比較的高いエネルギーを持つなら失活の速度定数はイオン解離の速度定数と同じオーダーであり，光イオン解離は観測される。一方波長に換算して可視領域に相当する様な低いエネルギーレベルを持つ励起CT錯体では，失活の速度定数が大きくイオン解離が起こらない。

ピレン・DMA，ピレン・TEAあるいはピレン・DCNBといったエキサイプレックス系の極性溶媒中でのイオン解離収率が高い[23]のも，以上と同じ考え方でイオン解離が起こる先駆体である溶媒和イオン対状態のエネルギーレベルが高いからである。またポルフィリン類の励起一重項状態と電子受容性消光剤であるキノン類との間の電子移動相互作用に於てイオン解離が起こらないのも，同様に溶媒和イオン対状態のエネルギーレベルが低い為と思われる。

一方溶媒和イオン対状態のエネルギーレベルが低くても，ポルフィリン三重項・キノン系[24]や色素三重項・消光剤系[25~28]の極性溶媒中に於ける解離収率は非常に高い。また次章で述べる励起金属錯体・消光剤系の場合も，ラジカルペアのエネルギーレベルが低いにもかかわらずラジカル解離が観測される。これらはいずれもphotosensitizerの光励起状態が三重項状態であるので，消光剤と反応して生成する溶媒和イオン対状態もtripletの性質を有している。従ってこの状態から基底状態への失活は，エネルギーギャップは小さいけれどもスピン禁制であり，その為に失活の速度定

数はイオン解離（ラジカル解離）の速度定数より小さくなり，解離収率が高くなったと解釈できる。しかしいずれにせよ解離と失活の各速度定数の相対的な大きさの比によって解離収率が決定されている事に違いはない。

第4章　励起金属錯体-消光剤系のラジカル生成収率

4-1　はじめに

$Ru(bpy)_3^{2+}$ 等の光励起電子移動反応は太陽光エネルギーの化学的変換のモデル系の実験によく使われているが，そのメカニズムの詳しい研究はまだあまりなされていない。

本章では $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及びその関連化合物の光励起状態が，電子供与性あるいは受容性消光剤と相互作用して起こるラジカル解離の収率とそのメカニズムを，マイクロ秒～ピコ秒時間領域における過渡吸収スペクトルを測定する事によって求め，その結果を有機芳香族化合物の場合と比較・検討する。

尚今回用いた金属錯体はいずれも可視部に吸収があり，また室温溶液中で可視部に発光が見られるという非常に稀な化合物である。しかし $Ru(bpy)_3^{2+}$ に関して見ると，その励起状態の性質は比較的よく研究されている[20, 30～32]。

4-2　電子移動消光反応

Balzani らは以前から $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及び関連化合物の電子移動消光も研究しており，消光速度定数 k_q と電子移動反応の ΔG の関係が Rehm と Weller によって初めて有機芳香族系で認められた関係[33]と同様である事を1978年に報告している[34]。

尚電子移動反応における自由エネルギー変化 ΔG は金属

錯体(M)の励起状態を電子供与体(D)及び電子受容体(A)で消光した場合それぞれ

$$\Delta G = E(D/D^+) - E(M^-/M) - \Delta E_{0\text{-}0}(M^*) \pm \frac{n e_0^2}{\varepsilon a}$$

$$\Delta G = E(M/M^+) - E(A^-/A) - \Delta E_{0\text{-}0}(M^*) \pm \frac{n e_0^2}{\varepsilon a}$$

で与えられる。ここで各式の第一項，第二項は標準酸化還元電位（実際の計算には半波電位の数値を使用）を，第三項は金属錯体の励起状態と基底状態のエネルギー差を表わす。また最後の項はイオン対のクーロンエネルギーによる安定化（あるいは不安定化）に対する補正項を示す。

筆者が実際に測定した，金属錯体・電子供与性消光剤の k_q と ΔG との関係を Fig 4-1 に示す。Balzani らの報告と全く同様の結果が得られている。また更に詳しく見ると，$\Delta G=0$ の場合に k_q 値は拡散律速値より 2 桁以上小さくなっており，ほぼ 1 桁小さいだけの Rehm と Weller により報告されたものよりむしろ色素三重項の消光反応により得られる関係[35]に似ている。これは $Ru(bpy)_3^{2+}$ や $Os(bpy)_3^{2+}$ の発光状態が色素と同様に三重項であるという事実[30]によるものであろう。

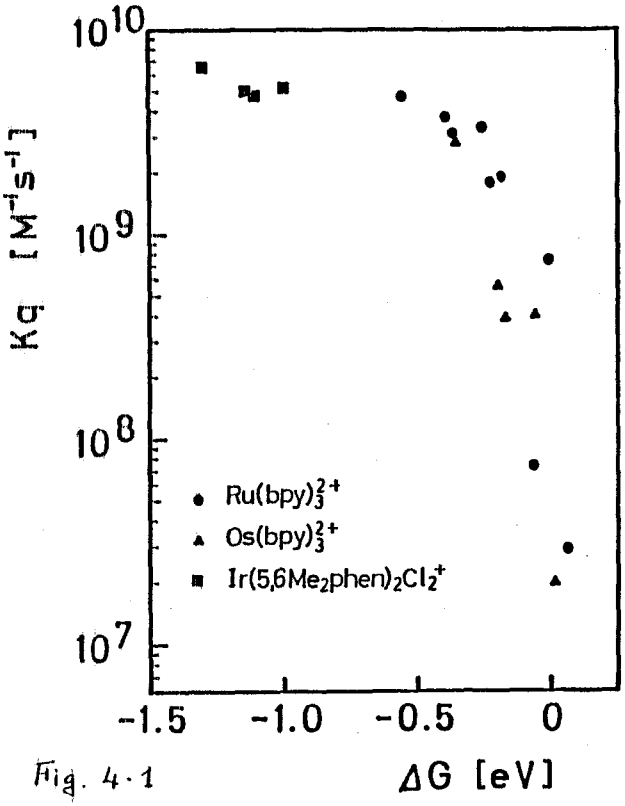


Fig. 4-1
$Ru(bpy)_3^{2+}$ 及び関連化合物の励起状態の電子供与性消光剤による消光速度定数 k_q と電子移動反応の ΔG との関係

また フラッシュランプ励起色素レーザーを励起光源として用いたホトリシスにより得られる $Ru(bpy)_3^{2+}$ - 消光剤系のマイクロ秒時間領域の過渡吸収スペクトルを Fig. 4-2 及び Fig. 4-3 に示す。消光剤に電子受容体（アクセプター）である MV^{2+} を用いた場合には $Ru(bpy)_3^{2+}$ の励起状態から電子を受けとりラジカル解離して生成するフリーの MV^{+} 吸収が観測された。また電子供与体（ドナー）を用いた場合は，それぞれのアミンカチオン吸収と 520 nm 附近に吸収極大がみられる $Ru(bpy)_3^{+}$ の吸収とを重ね合わせた過渡吸収スペクトルが得られる。またこれらの過渡吸収の消失は 2 次の反応速度式に従う事が過渡吸光度の逆数を時間に対しプロットすると直線関係が得られる事から判断できる。

尚 以上の反応を $Ru(bpy)_3^{2+}$ を M，消光剤を Q としてスキーム 4-1 にまとめた。

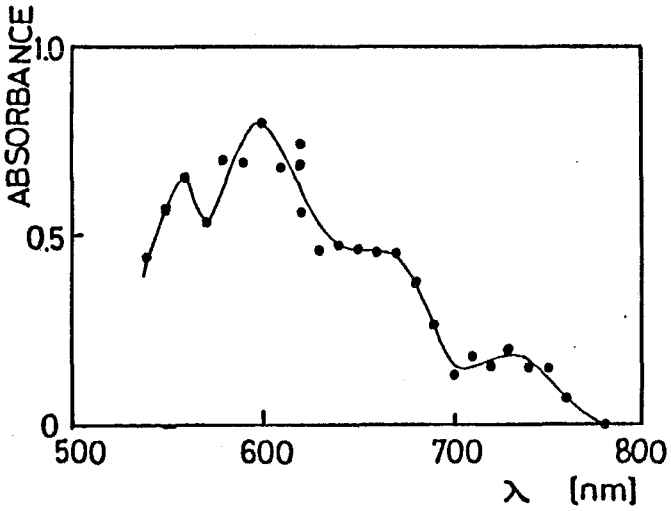


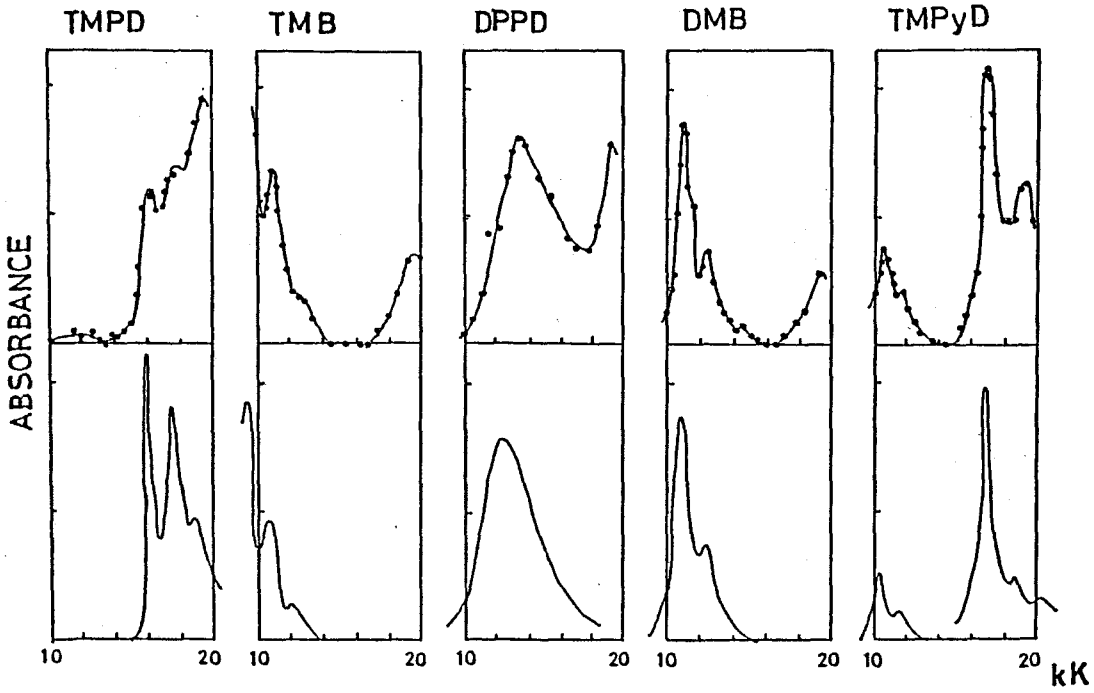
Fig. 4-2

水溶液中で得られた，$Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の過渡吸収スペクトル。（励起後 1μs）励起にはフラッシュランプ励起色素レーザー（503 nm）を用いた。

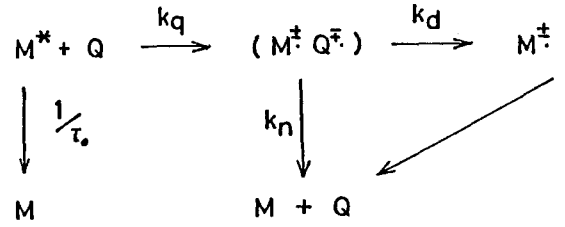
Fig. 4-3　上段　DMF 溶媒中で得られた $Ru(bpy)_3^{2+}$ - ドナー 系の過渡吸収スペクトル（励起後 1 μs）

下段　77 K で γ 線照射により得られた ドナー カチオンの吸収スペクトル

ドナーには左から，N,N,N',N'- テトラメチル-p- フェニレンジアミン，N,N,N',N'- テトラメチルベンジジン，N,N'- ジフェニル-p- フェニレンジアミン，3,3'- ジメチルベンジジン，N,N,N',N'- テトラメチル-1,6- ピレンジアミン の各アミンを使用。



スキーム　4-1



4-3　ラジカル解離の絶対収率の決定

溶液中に 3.4×10^{-5} M の $Ru(bpy)_3^{2+}$ を溶かすと，$Ru(bpy)_3^{2+}$ の吸収スペクトル極大波長 452 nm の O.D. は 1 cm のサンプルセルでは 0.5 になる。このサンプルを色素レーザーで励起すると，Fig. 4-4 に示す様な bleaching が観測された。これらの結果を 452 nm に於ける $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及び $Ru(bpy)_3^{2+*}$ のそれぞれの ε 値を用いて解析すると，レーザー照射によって生ずる $Ru(bpy)_3^{2+*}$ の濃度を見積る事ができる。

一方電子供与性消光剤を添加した時生ずる $Ru(bpy)_3^{+}$ の濃度は，$Ru(bpy)_3^{+}$ の吸収の 520 nm に於ける過渡吸光度から判断する事ができる。その際ドナーには 520 nm にドナーカチオン吸収のない 3,3'-ジメチルベンジジン（以下 DMB と略称）を用いた。

$Ru(bpy)_3^{2+}$ の濃度が等しく，また等しいパワーのレーザーパルスで励起した場合に以上の方法で消光剤である DMB を添加しない時とした時に得られる $Ru(bpy)_3^{2+*}$ と $Ru(bpy)_3^{+}$ の濃度を求めた。これらを用いると求めたいラジカル解離の絶対収率は

$$\eta = \frac{[Ru(bpy)_3^{+}]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$$

で与えられる。

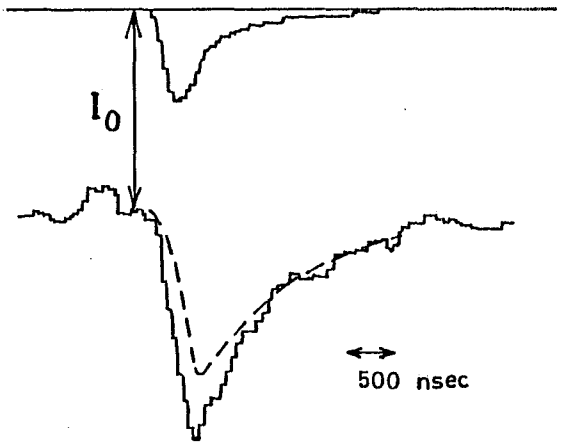


Fig. 4-4
452 nm で観測した $Ru(bpy)_3^{2+}$ の色素レーザー照射による bleaching。I_0 はレーザー照射前のサンプル透過モニター光の強度。破線はレーザー迷光（図の上部に示す）の補正を施したもの。bleaching の回復は励起 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の寿命に一致している。

尚 以上の計算では，各分子吸光係数（ε）の数値として，

$$\varepsilon_{452}\left(Ru(bpy)_3^{2+}\right) = 14700$$

$$\varepsilon_{452}\left(Ru(bpy)_3^{2+*}\right) = 4500 \quad ^{36),37)}$$

$$\varepsilon_{520}\left(Ru(bpy)_3^{+}\right) = 12000 \quad ^{38),39)}$$

$$\varepsilon_{520}\left(Ru(bpy)_3^{2+}\right) = 1300$$

を用いる。

また電子受容性消光剤 MV^{2+} によるラジカル解離収率は，$\eta = \dfrac{[MV^{+\cdot}]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$ によって求めた。ここで $MV^{+\cdot}$ の濃度は，603 nm で得られた $MV^{+\cdot}$ の過渡吸光度から $\varepsilon = 12000$[40] を用いて見積った。

一般にスキーム 4-1 の様な反応に於て，ラジカル解離の収率 η は $k_d/(k_m+k_d)$ で与えられる。そして実験的には上でも述べた様に $\eta = \dfrac{[Ru(bpy)_3^{+}]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$ あるいは $\dfrac{[MV^{+\cdot}]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$ によって（これらはスキーム 4-1 の記号を用いると $\dfrac{[M^{+\cdot}]}{[M^*]}$ 及び $\dfrac{[Q^{-\cdot}]}{[M^*]}$ に等しい）収率を決定する。その際，$[M^{+\cdot}]$ や $[Q^{-\cdot}]$ の値としては M^* の全ての分子を Q と反応させ $[M^*] = [(M^{+\cdot}Q^{-\cdot})]$ という条件にした時のものを採用する必要がある。しかしこの様な条件を与えるには非常に高濃度の Q を添加しなければならない。また M^* の寿命が非常に短くなるから，レーザーパルスの時間幅内に複数回 M が励起される等不都合な現象が起こる。

生成する $[M^{+\cdot}]$ 及び $[Q^{-\cdot}]$ はラジカルペアの濃度 $[(M^{+\cdot}Q^{-\cdot})]$ に比例し，また更にこれは M^* の消光％に

比例する。従って消光剤を添加したサンプルの消光%を観測する事により，そのサンプルを用いて測定した過渡吸光度の値から，M^* が 100 % 消光され $[M^*]=[(M^{\pm\cdot}Q^{\mp\cdot})]$ という条件になった場合の仮想的な $[M^{\pm\cdot}]$ あるいは $[Q^{\mp\cdot}]$ の値を計算で求める事ができる。

本節のラジカル解離収率を求める式 $\frac{[Ru(bpy)_3^+]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$ 及び $\frac{[MV^{+\cdot}]}{[Ru(bpy)_3^{2+*}]}$ の分子には当然の事ながらこの様な方法で求めたラジカル濃度を使用している。また本論文中では全て，同様の考え方に基づいてラジカル解離収率を求めている。

以上の方法により得られたラジカル解離収率を表4-1に示す。消光剤に電子供与性のアミンを用いた時は DMF 溶媒中で収率が ≈1 に，また電子受容性の MV^{2+} を用いた時は水溶液中で ≈0.4 になった。これらの値は溶媒をメタノールに統一した時もほとんど変化がなく，溶媒のちがいが原因ではない事がわかる。

表 4-1　Radical yield of $Ru(bpy)_3^{2+}$-DMB and -MV^{2+} systems.

Quenchers	DMB		MV^{2+}	
Solvents	DMF	methanol	H_2O	methanol
η a)	1.0_6	1.0_4	0.4_2 b)	0.5_1

a) The error is ±0.1.
b) This yield is very close to that reported previously. (ref. 41)

4-4 各消光剤添加系のラジカル解離収率の決定

$Ru(bpy)_3^{2+}$ と電子供与性及び電子受容性各1種類の消光剤との相互作用による光ラジカル解離の絶対収率が求められたが，更に消光剤を異なったものに変えた系の収率の決定法について述べる。

$Ru(bpy)_3^{2+}$ - ドナー系の場合，Fig.4-3 に示されている様なドナーカイオンの過渡吸収を利用して，各消光剤を加えた等しい $Ru(bpy)_3^{2+}$ 濃度のサンプルに等しいパワーのレーザー光を照射して得られる過渡吸光度からそれぞれのカイオンの分子吸光係数 ε の値を考慮に入れて比較すれば良い訳だが，残念ながら室温溶液中での各カイオンの ε 値はわからない。

そこで次の反応式に示す様に，$Ru(bpy)_3^{2+}$ のサンプルに

$$Ru(bpy)_3^{2+*} + D + TMPD \longrightarrow Ru(bpy)_3^{+} + D^{+} + TMPD$$

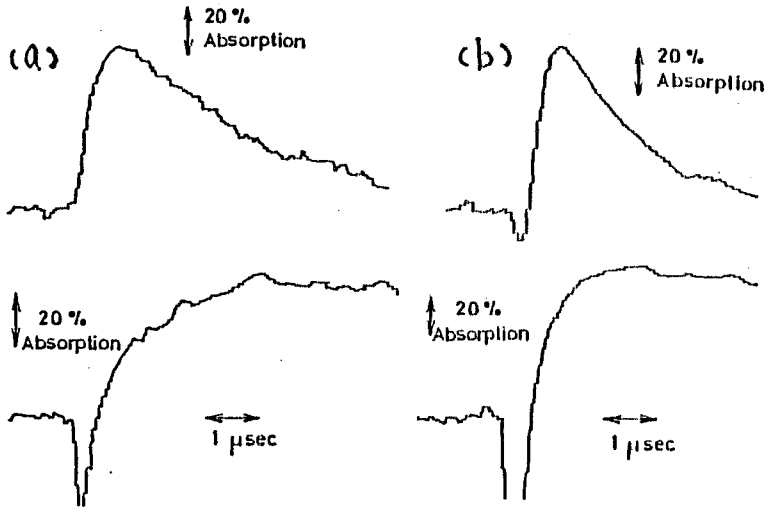
$$\longrightarrow Ru(bpy)_3^{+} + D + TMPD^{+}$$

収率を求めたいドナー (D) 及び，$Ru(bpy)_3^{2+*}$ 発光の消光は無視できるが $Ru(bpy)_3^{2+*}$ が D と相互作用して生じた D^+ からのホールを全て受け取るには充分な濃度の TMPD を添加し，620 nm に吸収極大のある $TMPD^+$ の過渡吸光度を比較する方法により収率を決定した。この方法は TMPD のイオン化ポテンシャル (Ip) が他のドナーに比べ低いのでホールトランスファーが起こる事を利用しており，またこの方法によると D^+ の吸収が可視部に存在しない場合でも収率を決定する事ができる。このホール移動の例を Fig.4-5 に示す。TMB^+ の decay が $TMPD^+$ の rise によく対応し，ホール移動が起こっている事がわかる。尚このホール移動反応は TMB^+

の O.D. の対数値を時間に対しプロットすると直線関係が得られ擬一次である。　またその速度定数は $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{9}\ M^{-1} s^{-1}$ と見積られる。

このホール移動の方法によりラジカル解離収率を測定し，得られた結果を表 4-2 の $Ru(bpy)_3^{2+}$ の欄に示す。

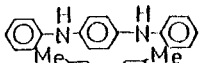
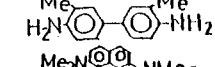
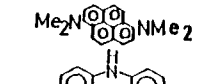
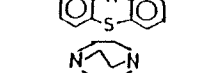
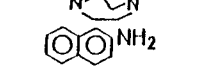
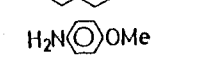
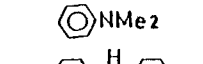
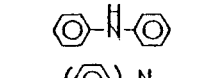
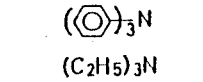
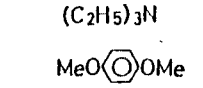
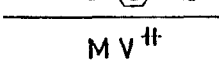
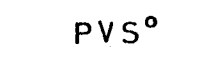
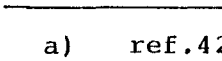
Fig. 4-5



920 nm で観測した TMB^{+} の decay（上段）と
620 nm で観測した $TMPD^{+}$ の rise（下段）
各アミンの濃度は (a) $[TMB] = 1 \times 10^{-2} M$　$[TMPD] = 2 \times 10^{-4} M$
(b) $[TMB] = 1 \times 10^{-2} M$　$[TMPD] = 4 \times 10^{-4} M$

また Fig. 4-6 には 520 nm にドナーカチオンの吸収がないいくつかの消光剤を用いた場合に得られる，$Ru(bpy)_3^{+}$ の過渡吸光度と $Ru(bpy)_3^{2+*}$ 発光の消光% との関係を示す。図からわかる様に O.D. と消光% との関係はいずれの消光剤系の場合でも 0 を通るほぼ同じ直線に乗る事から，収率はいずれもほぼ 1 である事がわかった。

この方法では，$Ru(bpy)_3^{2+}$ の濃度を等しくし，励起光のパワーを等しくした場合得られる $Ru(bpy)_3^{+}$ の O.D. を reference である DMB 系と比較する事によりラジカル解離

表 4 - 2		$Ru(bpy)_3^{2+}$	$Ru(phen)_3^{2+}$	$Os(bpy)_3^{2+}$	$Os(phen)_3^{2+}$	$Ir(4,4'Me_2bpy)_2Cl_2^+$	$Ir(5,6Me_2phen)_2Cl_2^+$	$Cr(bpy)_3^{3+}$
excited state [a]		MLCT	MLCT	MLCT	MLCT	MLCT	LC	MC
ΔE_{0-0}	/eV	2.1	2.2	1.85	1.95	2.65	2.6	1.7
τ_0	/nsec.	850	550	49[b]	183[b]	1050	900	75000
$E_{1/2}(M^{n+}/M^{(n-1)+})$	vs.SCE/V	-1.35[c]	-1.41[d]	-1.24[e]	-1.25[e]		-1.16[f]	-0.26[g]
Quencher	$E_{1/2}(D/D^+)$ vsSCE/V	**Radical Yield**						
	0.16	1.08	0.97	0.38	0.28	0.13	0.28	0.80
	0.32	1.11	0.88	0.35	0.22	0.13	0.27	0.35
	0.35	1.11	0.92	0.35	0.24	0.14	0.30	0.56
	0.46	1.06	0.88	0.35	0.26	0.12	0.28	0.31
	0.49	1.00	-	-	-	-	-	-
	0.53	1.12	0.95	0.35	0.28	0.14	0.29	0.16
	0.57	1.14	0.88	-	-	0.11	0.28	0.06
	0.64	1.07	0.91	-	-	0.14	0.28	0.07
	0.71	1.12	1.02	-	-	0.11	0.24	0.16
	0.78	1.06	1.02	-	-	0.17	0.28	0.09
	0.83	-	-	-	-	0.16	0.33	0.07
	0.86	-	-	-	-	0.24	0.64	0.07
$(C_2H_5)_3N$	0.96	-	-	-	-	0.04	0.04	0
	1.34	-	-	-	-	0.06	0.25	0
MV^{++}	-	0.42	0.42	0.34	0.31	-	-	-
PVS°	-	0.30	0.16	0.17	0.13	-	-	-

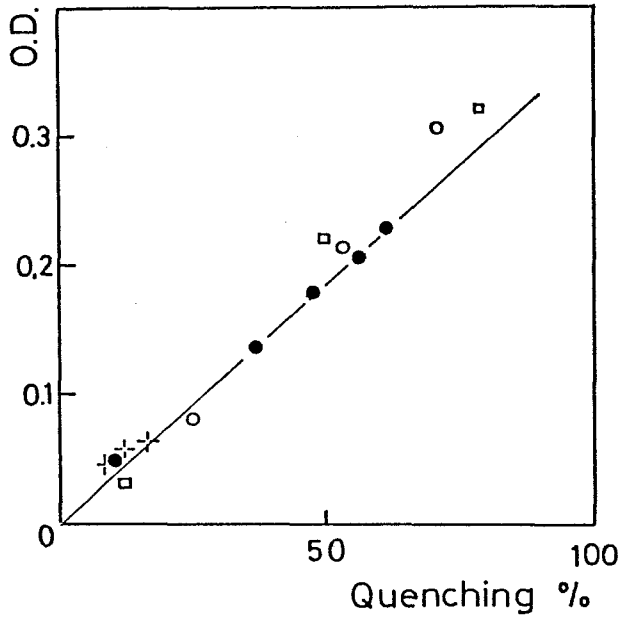
a) ref.42
MLCT : metal to ligand charge transfer transition
LC : ligand centered transition
MC : metal centered transition

b) ref.43
c) ref.44
d) ref.45
e) ref.46
f) ref.34 and 47
g) ref. 6 and 48

Solvent	
$Cr(bpy)_3^{3+}$	ACN
acceptor	H_2O
others	DMF

収率が求められ，ホール移動の方法に比べより直接的な方法である。

Fig. 4-6
520 nm で得られた $Ru(bpy)_3^{+}$ の過渡吸光度と，$Ru(bpy)_3^{2+*}$ 発光の消光% との関係
消光剤
● DMB
○ TTF（テトラチアフルバレン）
□ p-アニシジン
-|- $NaBPh_4$



4-5 各種金属錯体系のラジカル解離収率の決定

金属錯体を $Ru(bpy)_3^{2+}$ 以外の $Ru(phen)_3^{2+}$，$Os(bpy)_3^{2+}$，$Os(phen)_3^{2+}$，$Ir(4,4'\text{-}Me_2bpy)_2Cl_2^{+}$，$Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^{+}$，$Cr(bpy)_3^{3+}$ の各消光剤に変えた場合については次の様な方法で収率を決定した。

まず問題にしている金属錯体と代表的なアミンとの系で色素レーザーホトリシスを行ない，電子を受容した状態の金属錯体には 600～1000 nm の範囲には吸収がない事を確認する。次にレーザー励起波長での金属錯体の吸光度を reference である $Ru(bpy)_3^{2+}$ と等しくし，両者に同じアミンを添加しホトリシスを行なった。得られたアミンカチオンの過渡吸光度を reference の $Ru(bpy)_3^{2+}$ 系と比較すると，ラジカル解離収率が求まる。

尚レーザーの発振波長は $Ru(phen)_3^{2+}$ 及び Os 錯体の場合は 503 nm に，また Ir 及び Cr 錯体の場合は 423 nm にした。

例として Fig.4-7 には $Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$ - 各消光剤系で得られた過渡吸収スペクトルを，また Fig.4-8 には消光剤に DMB を用いた場合に，$Ru(bpy)_3^{2+}$ と比較して得られる $Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$ 系の DMB^+ 過渡吸光度と消光%との関係を示す。これから $Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$ - DMB 系ではラジカル解離収率が 0.28 である事がわかる。

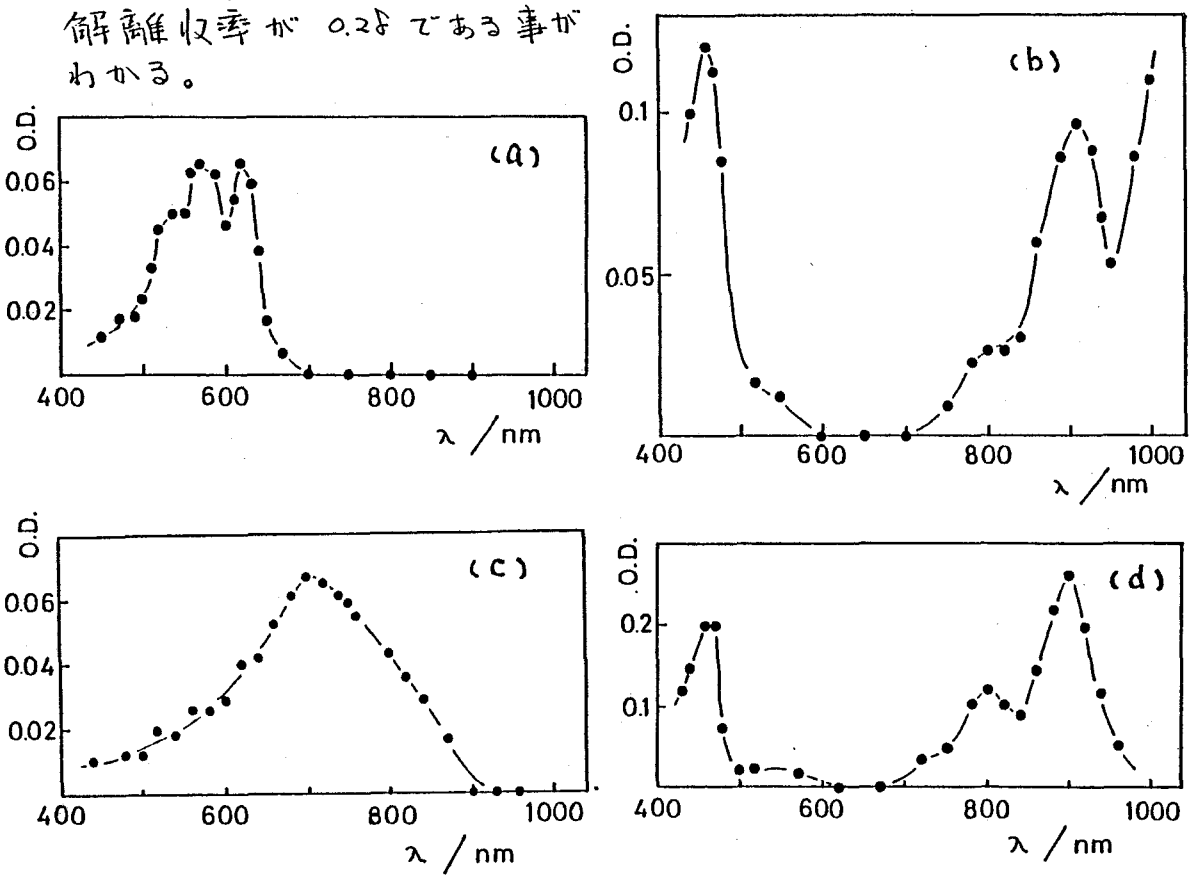
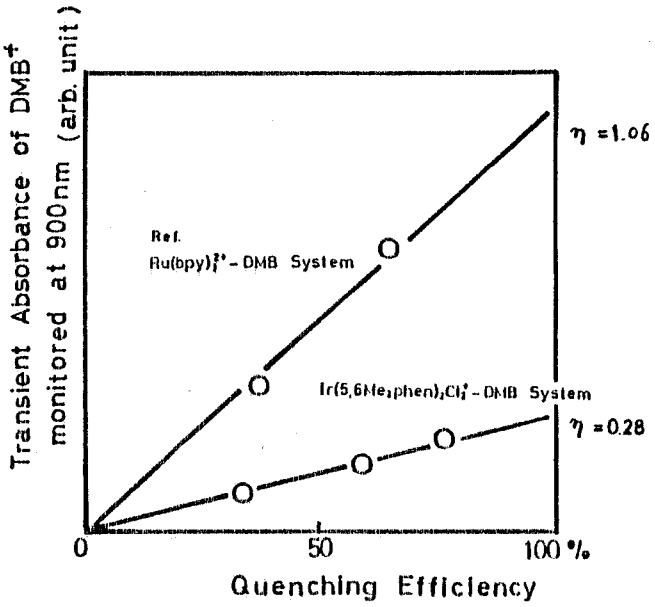


Fig.4-7 色素レーザーホトリシスで得られた，DMF 溶媒中での $Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$ - 消光剤系の過渡吸収スペクトル（励起後 1μs）

消光剤：(a) TMPD (b) TMB

(c) DPPD (d) DMB

Fig. 4-8
DMF 溶媒中における
$Ir(5,6\text{-}Me_2phen)_2Cl_2^+$ - DMB
系のラジカル解離収率
の決定法.
reference には $Ru(bpy)_3^{2+}$
を利用.
(see Text)



尚 Os 錯体に関しては，基底状態の Os 錯体自身の吸収が，アミンカチオンの観測波長領域に存在するので，実際の収率決定の際にはこの補正を行なった[49]。

以上の方法で各金属錯体それぞれに関し最低一種類の消光剤について $Ru(bpy)_3^{2+}$ との比較によりラジカル解離収率を決定した後は，4-4 節で述べたホール移動の方法により，問題としている金属錯体と各ドナーとのそれぞれの組み合わせに関してラジカル解離収率を決定した。得られた結果は表 4-2 にまとめた。

また Ru 錯体に関して，配位子に bpy や phen 以外のものを用いた場合についても測定を行なった。Fig. 4-9 には異なった配位子がついた 5 種類の Ru 錯体の DMF 溶液に消光剤として TMPD や DPPD を添加した場合に得られる過渡吸収スペクトルを示す。いずれの Ru 錯体の場合でも 740 nm には RuL_3^+ の吸収は存在しないか若しくは

無視できる程度である事がTMPD添加系のスペクトルから判断できる。そこでDPPD添加の場合についてラジカル解離収率を740 nmモニターでDPPD$^+$を観測し，過渡吸光度を比較する方法により求めた。結果を表4-3に示す。

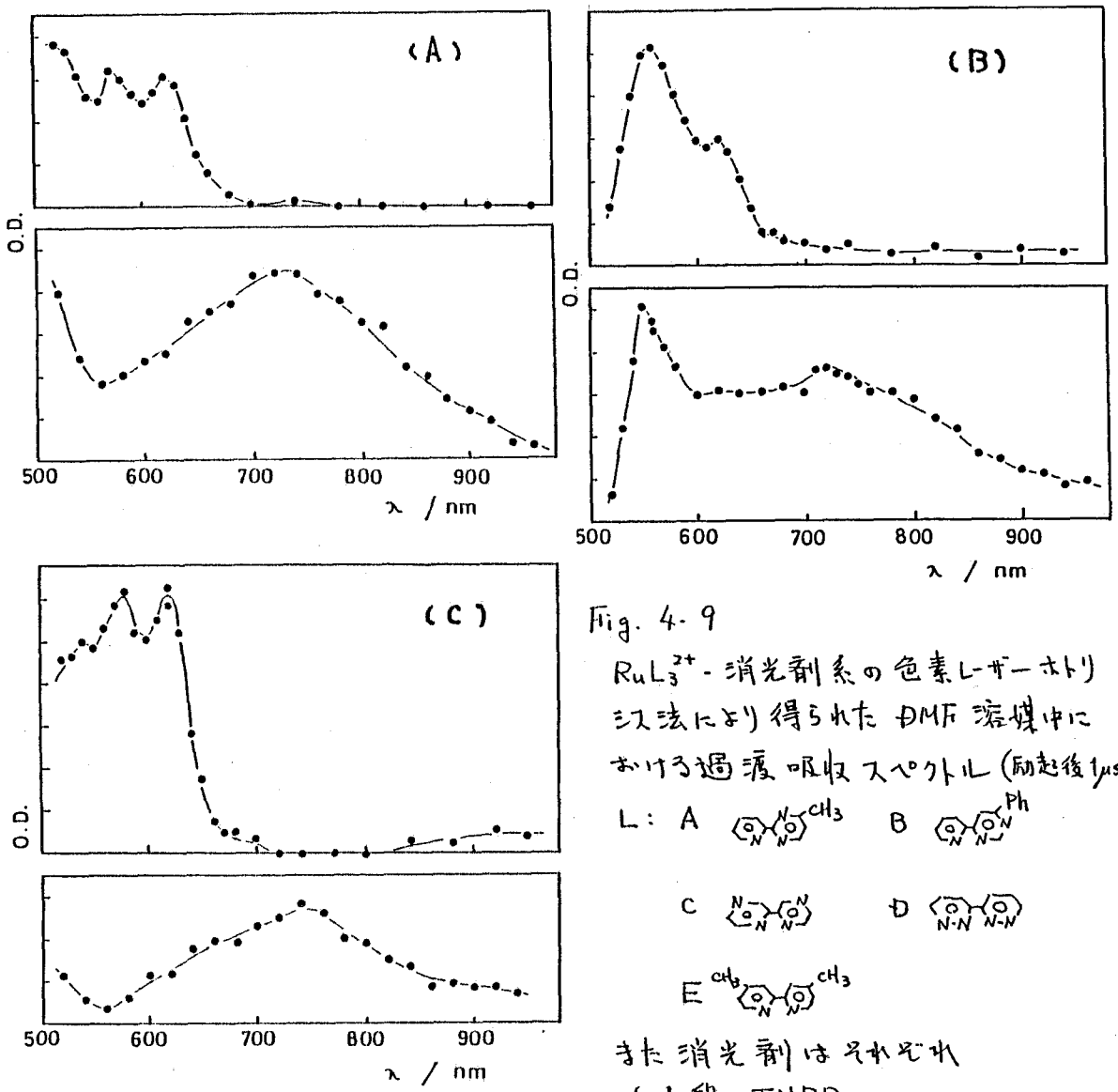


Fig. 4-9

RuL_3^{2+}-消光剤系の色素レーザーホトリシス法により得られたDMF溶媒中における過渡吸収スペクトル（励起後1μs）

L: A
B
C
D
E

また消光剤はそれぞれ
{ 上段 TMPD
{ 下段 DPPD

Fig. 4-9 (continued)

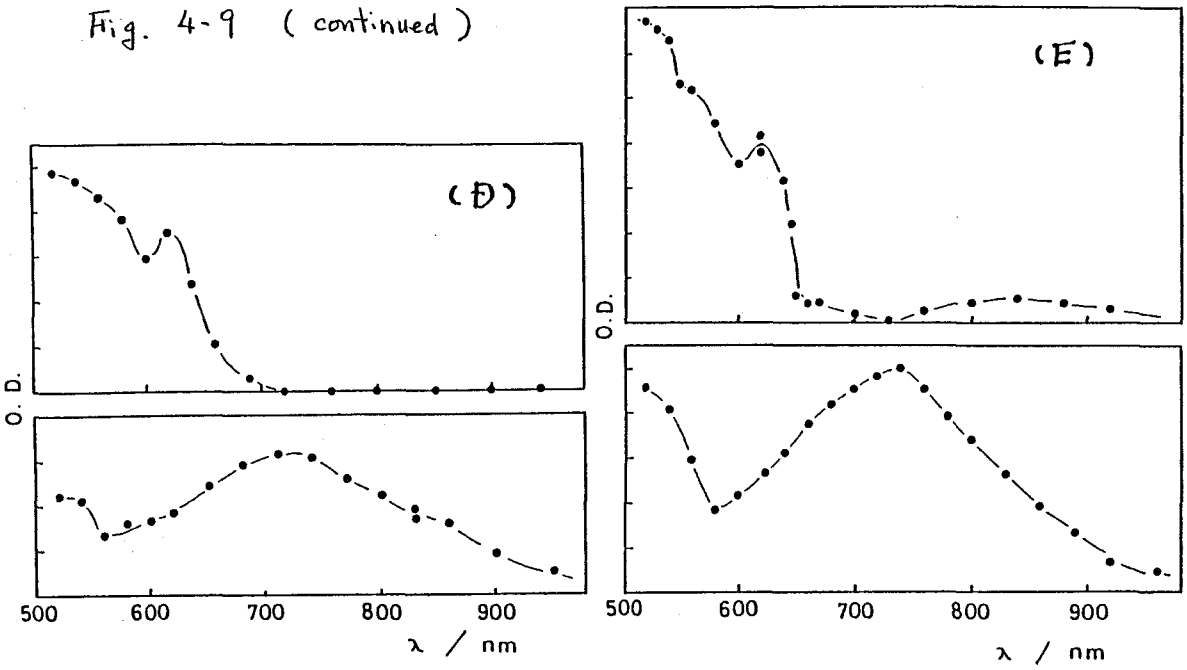
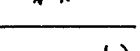


表 4-3 RuL_3^{2+} - DPPD 系のラジカル解離収率 (溶媒 DMF)

L	bpy	phen					
Yield[a]	1.11	0.83	1.15	1.29[b]	0.99	1.10	1.29[b]

a) 誤差 ±10 %

b) RuL_3^{2+} の吸収がわずかに 740 nm に存在するので若干大きな値になったと思われる。 (cf. Fig. 4-9)

電子受容性の MV^{2+} 及び PVS° を消光剤に用いた系については，ラジカル解離収率が 0.42 である $Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} / H_2O 系の場合と比較して求めた。つまり求めたい金属錯体の励起波長での O.D. を $Ru(bpy)_3^{2+}$ の O.D. と等しくし，等しいパワーのレーザー光を照射した時に得られる 603 nm での $MV^{+\cdot}$ の過渡吸光度を比較して，Fig. 4-8 に示すのと同様の方法で行なった。

尚 PVS^{0} に電子が1つ移り生ずる $PVS^{-\cdot}$ の吸収スペクトル及び ε は $MV^{+\cdot}$ と全く等しい[50]ので PVS^{0} によるラジカル解離収率の決定も MV^{2+} の場合と同じ方法で求める事ができた。

得られた結果は表4-2の下欄にまとめた。水やメタノール溶媒中では Ir 錯体が発光せず，従って Ir 錯体－電子受容性消光剤系のラジカル解離収率は測定できなかった。また MV^{2+} 類では $Cr(bpy)_3^{3+}$ 発光を消光する事ができなかった。これは，電子移動消光反応の自由エネルギー変化が $\Delta G \approx +0.5\ eV$ となり，反応が起こりにくいという予想と一致する。

4-6 ラジカル解離収率

以上の方法で求めた，励起金属錯体－消光剤系の極性溶媒中に於けるラジカル解離収率は表4-2にまとめられている。

電子供与性の消光剤を用いた場合ラジカル解離収率は，次の3つに大きく分類できる。

(1) ルテニウム錯体系では，収率1でラジカル解離が起こっている。これは表4.3に示す様な種類の異なった配位子を持つ錯体の場合でも同様であった。

(2) オスミウム錯体及びイリジウム錯体では，消光剤の種類に依存せず解離収率は1より小さいある数値で一定であった。尚標準酸化還元電位が正で高い消光剤の場合は少し差異が認められた。

(3) クロム錯体では消光剤の標準酸化還元電位が増加するに

従い，ラジカル解離収率が減少した[51]。

以上の事から，主として金属錯体の中心金属の種類によってラジカル解離収率が1になるか，1より小さい数値で一定になるか，あるいは消光剤の標準酸化還元電位に依存するかが決定されている事がわかる。しかしその機構の詳細は現段階では明らかでない。

消光剤に電子受容性のMV^{2+}を用いた場合は消光剤が電子供与体の場合とは消光の際の電子移動の向きが逆なので，ラジカル解離収率も異なった値をとると思われる。事実Ru錯体及びOs錯体系のラジカル解離収率は0.3〜0.4であった。また消光剤にMV^{2+}の誘導体である中性のPVS^{0}を用いると，解離収率は小さくなる。金属錯体-MV^{2+}系において電子移動して生ずるラジカルペアの+3と+1の電荷を持った各ラジカル（例えば$Ru(bpy)_3^{3+\cdot}$-$MV^{+\cdot}$）は反発し，他方金属錯体-PVS^{0}系の場合では+3と-1の電荷を持つので引力が働く（例えば$Ru(bpy)_3^{3+\cdot}$-$PVS^{-\cdot}$）。従ってスキーム4-1に於けるラジカルペア（$M^{\pm\cdot}$ $Q^{\mp\cdot}$）からフリーなイオン$M^{\pm}$ + $Q^{\mp}$へと別れていく割合はMV^{2+}消光剤系の方がPVS^{0}消光剤系の場合より大きくなると予想され，ラジカル解離収率が大きいと思われる。

このラジカル解離してゆく化学種間の静電引力及び反発力が解離収率を決定するという考え方は，$Ru(bpy)_3^{2+}$-MV^{2+}系のラジカル解離収率が0.4±0.1であるのに対し，$Ru(bpy)_3^{2+}$-キノン系では<0.01になるという実験結果に関してもKalyanasundaramらにより採用されている。[41] しかしクーロン力が解離収率を解釈する際の判断基準になるのはMV^{2+}とPVS^{0}の様に同種の消光剤を比較した場合に限られ，キノン類の様な種類の異なった消光剤の場合は別の要因が強く作用しているのではないかと思われる。

その他 励起 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の電子移動消光反応におけるラジカル解離収率の測定に際し，消光剤として電子供与性のフェノール類[52]や電子受容性の金属イオン（e.g. Cu^{2+}, Fe^{3+}）[53]等を用いた場合の報告例が若干あるが，いずれの場合に於ても系統的な説明はなされていない。

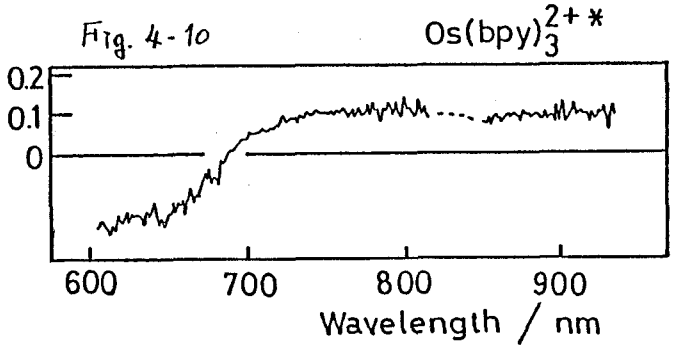
更に一般的な場合である有機芳香族化合物の光励起状態からのラジカル解離収率について考えても，収率が電子移動消光反応の ΔG の増加に伴い減少[18),54)]する系や，逆に ΔG の増加に伴い増加[28),53),55)]する系が共に存在している。従って金属錯体の場合と同様に，ラジカル解離収率に関する大局的な解釈はまだなされていない。

しかしラジカル解離収率は，第3章の章末で述べた様にラジカルペアから解離してゆく速度（k_d）と基底状態へ失活する速度（k_m）との関係で決まっており，金属錯体－消光剤系の場合はスピン禁制の為 k_m 値が小さく従って比較的大きな解離収率が得られたものと思われる。

4-7 $Os(bpy)_3^{2+}$－消光剤系のピコ秒ホトリシス結果

以上の様に金属錯体－電子供与性消光剤系のラジカル解離収率は，主に金属錯体の種類によって決まっている事が明らかとなった。それではどの段階でどの様にして解離収率が決定されるのであろうか。これらの点を解明するために，モードロック Nd^{3+}：YAG レーザーの第2高調波を励起光源に用いて $Os(bpy)_3^{2+}$－消光剤系のピコ秒時間分割吸収スペクトルを測定した。

Fig. 4-10



DMF 溶媒中における $Os(bpy)_3^{2+}$ のモードロック Nd^{3+}:YAG レーザーによるホトリシスで得られた過渡吸収スペクトル。スペクトルは励起直後から 5 n 秒後まで同じであった。

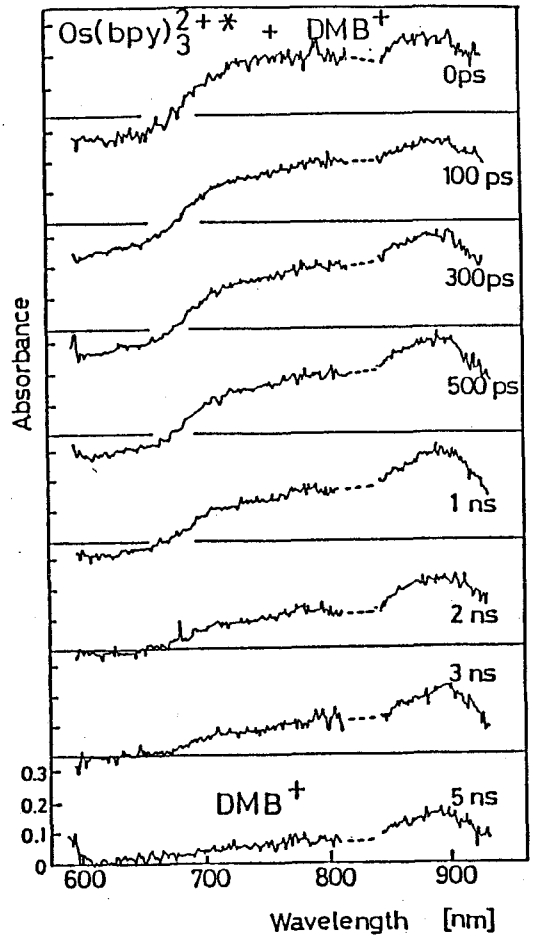


Fig. 4-11

DMF 溶媒中の $Os(bpy)_3^{2+}$ -DMB 系で得られた過渡吸収スペクトル　[DMB] = 1.35 M

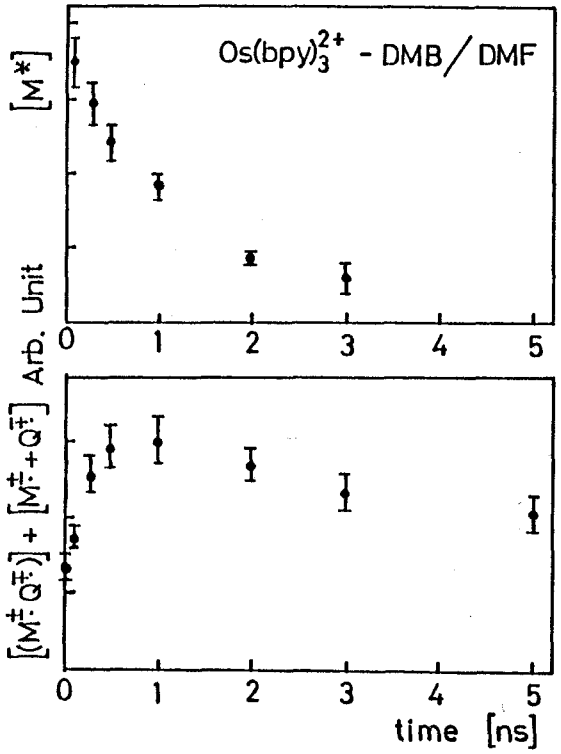
Fig. 4-10 には消光剤を加えない $Os(bpy)_3^{2+}$ のみの過渡吸収スペクトルを，また Fig. 4-11 には消光剤として DMB を添加した場合の過渡吸収スペクトルを示す。この図から消光剤添加系の励起直後に得られる吸収スペクトルが消光剤のない系でのスペクトルに類似しており，時間とともに色素レーザーホトリシスにより得られたのと同じ DMB^+ の吸収へ変化しているのがわかる。そこで各遅延時間での過渡吸収スペクトルを $Os(bpy)_3^{2+}$ の励起状態と DMB^+ の各吸収にスペクトル分解すると Fig. 4-12 の様になった。

ここでスキーム 4-1 に於てラジカル解離する前の状態であるラジカルペア (M^{+} $Q^{\mp}$) もラジカル解離して生じたフリーな $Q^{\mp}$

と同様に DMB^+ の吸収スペクトルを与えると考えられる。従って Fig.4-12 の下段に示す DMB^+ の時間変化はこの両者の和を観測している事になると思われる。

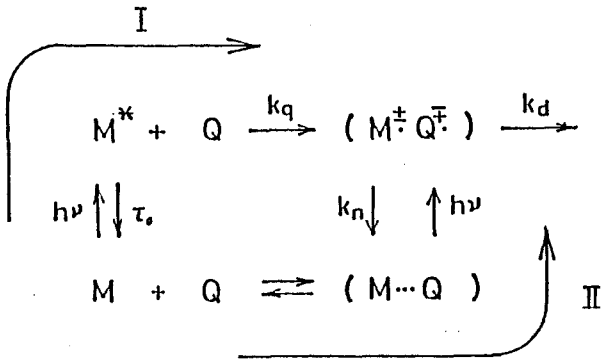
しかし DMB^+ の成分が励起直後(0ps)ですでに充分生成している事から，スキーム 4-1 の代わりに M と Q が基底状態で相互作用をし (M…Q) を形成しているとするスキーム 4-2 を採用した方が良いと思われる。つまりレーザー光の一部が (M…Q) を励起する事により直接生じた $(M^{\pm\cdot}Q^{\mp\cdot})$ が励起直後での DMB^+ 吸収を与えると解釈できる。

Fig. 4-12 $Os(bpy)_3^{2+}$-DMB 系で得られた各遅延時間での過渡吸収をスペクトル分解して得られた $Os(bpy)_3^{2+*}$ と DMB^+ 吸収の時間変化.



尚このスキーム 4-2 に基づくと，M^* は $\frac{1}{\tau_0} + k_q[Q]$ なる速度定数で失活するのがわかる。またルートⅠとルートⅡのそれぞれの生成ルート別

スキーム 4-2



に考えると，（$M^{*}Q^{\mp\cdot}$）及び $Q^{\mp\cdot}$ の各濃度の時間依存性は次式で与えられる。

route I

$$[(M^{*}Q^{\mp})] = \frac{k_q[Q][M^{*}]_0}{k_M - k_P}\left[\exp(-k_P t) - \exp(-k_M t)\right]$$

$$[Q^{\mp}] = \frac{k_d k_q[Q][M^{*}]_0}{k_M k_P(k_M - k_P)}\left[k_P\exp(-k_M t) - k_M\exp(-k_P t)\right] + \frac{k_d k_q[Q][M^{*}]_0}{k_M k_P}$$

route II

$$[(M^{*}Q^{\mp\cdot})] = \exp(-k_P t)$$

$$[Q^{\mp\cdot}] = -\frac{k_d}{k_P}\exp(-k_P t) + \frac{k_d}{k_P}$$

$$\boxed{\begin{aligned} k_M &= \frac{1}{\tau_0} + k_q[Q] \\ k_P &= k_n + k_d \end{aligned}}$$

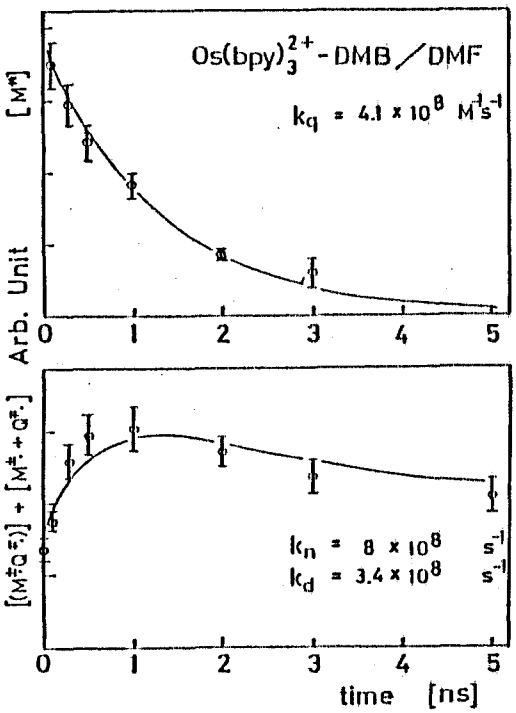
$$\text{また}\quad \eta = \frac{k_d}{k_n + k_d}$$

従ってこれら4式の和が DMB^{+} 吸収強度の時間依存性を表わすと考えられる。

ここで励起がルートIとルートIIで起こっている比（上式では $[M^{*}]_0 : 1$）と k_d の2つをパラメータとしてコンピューターシミュレーションにより Fig.4-12 に示す $Os(bpy)_3^{2+*}$ と DMB^{+} の各吸収の時間依存性それぞれに対し一致する様にカーブフィッティングを行なった。尚 k_q や τ_0 の数値は測定により得られており，また k_n 値も k_d が決まれば η が既知であるので決定できる。

得られた最も良くフィッティングする結果を Fig.4-13 に示す。実測値と計算値がかなり良い一致を示す事から，以上のスキームが妥当である事がわかり また k_n, k_d

Fig. 4-13　コンピューター シミュレーション によるカーブフィッティングを行ない最も良い一致が得られた結果 (see Text)



の値を得る事ができた。

ここで観測された $Os(bpy)_3^{2+*}$ の消失速度 k_M は添加消光剤濃度から $\frac{1}{\tau_0}+k_q[Q]$ で予想される値より大きくなっている。これは基底状態での錯体形成には至らないが Os 錯体近傍に濃縮されて存在している消光剤が原因かと思われるが，詳細はわからない。今回の計算では予想値よりも実験値を採用した。

また Fig. 4-13 の下段に示す DMB^+ 吸収が励起後 1 n秒から 3 n秒にかけて一部減少している。これはラジカルペア $(M^{\pm}Q^{\mp})$ が基底状態に無輻射失活する事により生じた現象であり，3 n秒以上の遅延時間が経過しても存在する DMB^+ の吸収成分は，ラジカル解離して生じたフリーな DMB^+ のものである事がわかる。即ちラジカル解離収率が決定される段階を直接観測できた訳である。

消光剤を用いて電子供与性アミンである DPPD や，電子受容性 MV^{2+} に変えた場合についても同様の測定を行なった。過渡吸収スペクトル及びスペクトル分解した各成分の時間依存性並びにスキーム 4-2 に基づいて行なったシミュレーション結果を Fig. 4-14，Fig. 4-15 に示す。いずれも DMB 消光剤系の場合と同様にスキーム 4-2 に基づく取扱いによりうまく説明できる。

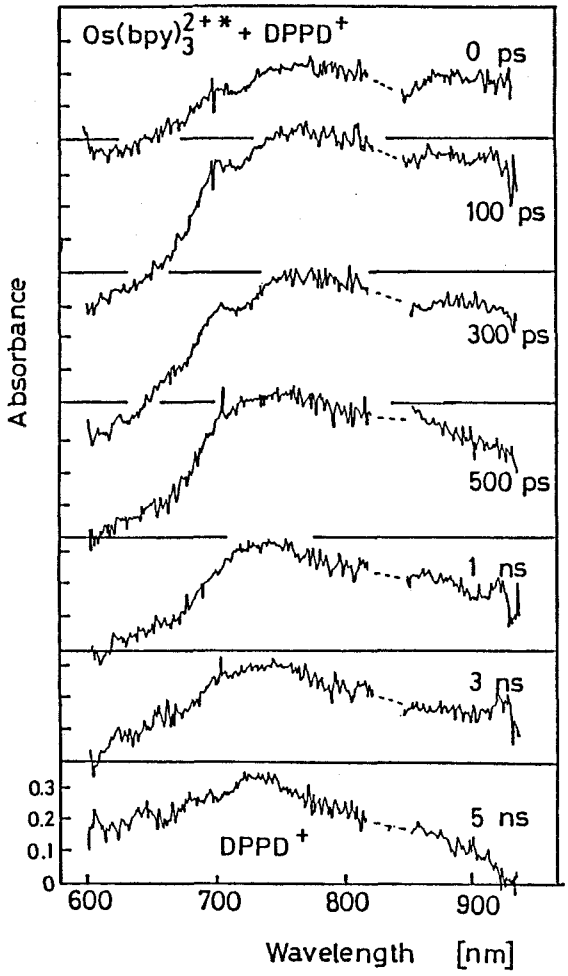
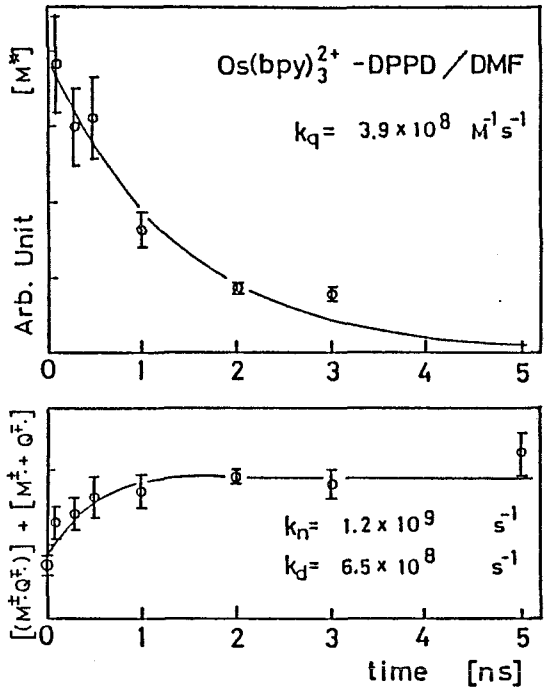


Fig 4-14
DMF溶媒中で測定した $Os(bpy)_3^{2+}$ - DPPD 系の過渡吸収スペクトル及びスペクトル分解結果
[DPPD] = 0.86 M



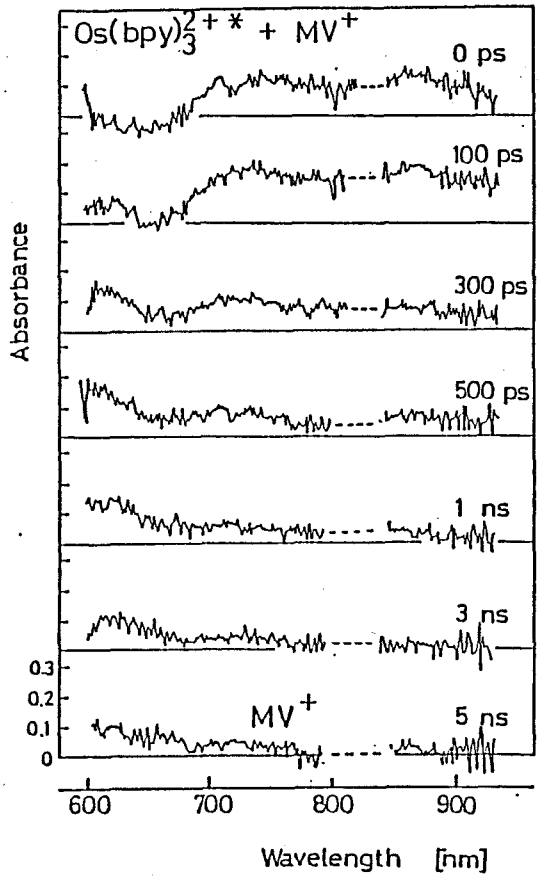
得られたそれぞれの系についての k_d, k_n の値を表4-4にまとめた。

尚モードロック Nd^{3+}:YAG レーザーによるホトリシスでは過渡吸収の遅延時間は励起後5n秒までしか測定できない。そこでQスイッチ Nd^{3+}:YAG レーザーを励起光源とするホトリシス実験で，これらの $Os(bpy)_3^{2+}$ - 消光剤系の励起後20n秒～400n秒の時間領域内での消光剤ラジカルの過渡吸収を測定したが，吸光度の時間変化は認められなかった。更に励起後300n秒以降の遅延

Fig. 4-15

水溶液中で測定した $Os(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の過渡吸収スペクトル及びスペクトル分解結果

$[MV^{2+}] = 1.18$ M



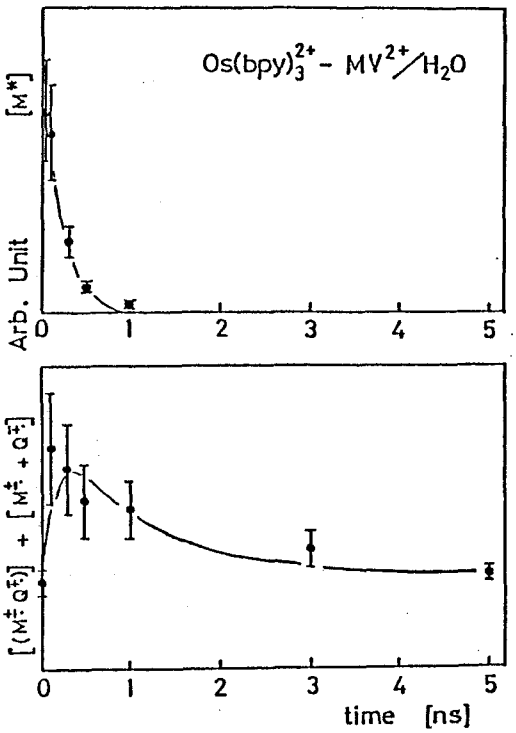


表 4-4

$Os(bpy)_3^{2+}$

Quencher	$k_q/M^{-1}s^{-1}$	k_d $/s^{-1}$	k_n $/s^{-1}$
MV^{++}	7.7×10^8	4.1×10^8	8.0×10^8
DMB	4.1×10^8	3.4×10^8	8.0×10^8
DPPD	3.9×10^8	6.5×10^8	1.2×10^9

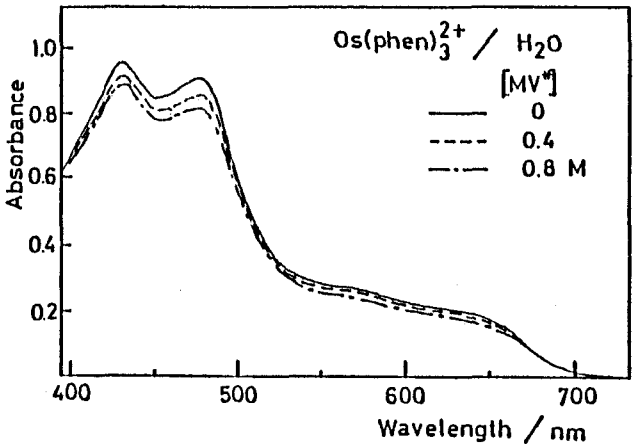
時間ではラジカル解離収率を測定する際の色素レーザーホトリシスに於てフリーなラジカルの再結合の過程が観測されただけである。従って以上の結果からラジカル解離収率は励起後5n秒以内の過程のみで決定されており，それより長い遅延時間ではフリーなラジカルの再結合が起こっているだけである事が確認できた。

スペクトル分解をして得られた消光剤ラジカル吸収が励起後0p秒ですでに存在する事から，スキーム4-2では基底状態での錯体形成が存在するとした。この事はFig. 4-16に示すMV^{2+}添加による$Os(phen)_3^{2+}$吸収のスペクトル変化からも示唆される。尚ここでは$Os(phen)_3^{2+}$の例を示した。これは同一測定日に系統的に測定したからであるが，同様の吸収スペクトル変化は$Os(bpy)_3^{2+}$の場合にも認められている。

また Fig. 4-17 には$Os(bpy)_3^{2+}$-MV^{2+}系でMV^{2+}濃度を比較的低くした場合の$Os(bpy)_3^{2+*}$及び$MV^{+\cdot}$の各成分の時間依存性を示してある。MV^{2+}の濃度が低いので，基底状態での錯形成の割合が小さく，従って励起後0p秒での$MV^{+\cdot}$吸収がほとんどない事が理解できる。この事もスキームの妥当性を示している。

Fig. 4-16

水中に於ける$Os(phen)_3^{2+}$吸収スペクトルのMV^{2+}添加によるスペクトル変化。



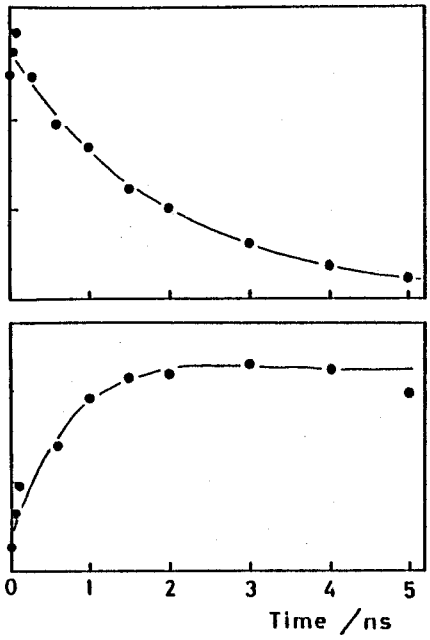


Fig. 4-17
水溶液中で測定した $Os(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の過渡吸収スペクトルをスペクトル分解して得られた $[Os(bpy)_3^{2+*}]$ と $[MV^{2+}]$ の時間変化。 添加 MV^{2+} の濃度は 0.50 M である。

尚 これらの基底状態での錯体形成は ピコ秒時間領域のホトリシスを行なうために高濃度の消光剤を添加したから起こって来た訳であり，通常の k_q 測定や色素レーザーホトリシス測定を行なう際での消光剤濃度条件ではほとんど考慮しなくてよいと思われる。

$Os(bpy)_3^{2+}$ を $Os(phen)_3^{2+}$ に変えて，ピコ秒時間領域での過渡吸収スペクトルを測定し，同様の処理を施すと，$Os(phen)_3^{2+}$ の場合に於ても同様の結果が得られた。

一方 他の金属錯体の場合については，金属錯体の励起状態の吸収が 600 ～ 950 nm の波長範囲には存在せず，$[M^*]$ の時間依存性を追跡する事ができない。従って $[M^*]$ の変化に対応している消光剤ラジカル吸収の時間依存性を解析できず，スキーム 4-2 にもとずくシミュレーションができない。Os 錯体はこういった操作が可能である稀な金属錯体であった事がわかる。

この様に極性溶媒中において励起金属錯体を消光剤により電子移動消光した際のラジカル解離収率は，用いた金属錯体の種類ごとに異なった傾向を示す事がわかった。更に励起金属錯体と消光剤とが電子移動相互作用して生じたラジカルペア（$M^{+}Q^{-}$）が基底状態へ失活する反応と競争してフリーなラジカルへ解離してゆく過程を直接測定する事ができた。

第5章　励起芳香族炭化水素の金属イオンによる消光の機構

5-1　はじめに

前章では金属を含んだ化合物の最低励起状態と有機消光剤との相互作用により起こるラジカル解離過程について報告した。しかしこれとは逆に金属を含んだ化合物を消光剤として用い励起芳香族化合物との相互作用を調べる事も可能である。特に金属イオンを消光剤として用いた系に関する研究は若干なされており，消光機構については発光物質や金属イオンの種類に応じて重原子効果[56]，エネルギー移動[57]，あるいは電荷移動機構[58]と様々な報告がなされている。また消光が起こった後レーザーホトリシス法により観測される化学種は芳香族化合物の三重項もしくはカチオンである事がミセル溶液中や溶媒にエタノールを用いた場合等で認められているが[59),60),61)] 詳しい事はわからない。この様に消光剤に金属イオンを用いた系についての消光のメカニズムはまだ体系づけられていない。

本章ではピレン，1-ピレンスルホン酸，コロネン，9,10-ジメチルアントラセン及びN-エチルカルバゾールといった代表的な有機芳香族化合物の励起一重項状態と，Ag^+ Tl^+ あるいは Pb^{2+} の様な閉殻重金属イオンとの相互作用について報告する。

5-2　けい光消光の速度定数

1-ピレンスルホン酸と1-ナフタレンスルホン酸のけい光の9種類の閉殻重金属イオンによる消光速度定数 k_q を水溶液中で測定した。Stern-Volmer プロットはいずれも直線にのり，そこから得られた結果を表5-1に示す。

得られた k_q の値は消光剤である金属イオンの原子番号と相関関係が認められず，従って重原子効果による消光機構ではないと思われる。同様に金属イオンは閉殻であるから常磁性効果も消光機構としては適当でない。またいずれの金属イオンの吸収も1-ピレンスルホン酸及び1-ナフタレンスルホン酸の発光波長より長波長側には存在しないのでエネルギー移動は除外される。更に消光剤添加によるけい光物質の吸収スペクトル変化は認

表 5-1　水溶液中における，1-ピレンスルホン酸及び1-ナフタレンスルホン酸－金属イオン系のケイ光消光速度定数

ion	z	電子配置	I_p a) [eV]	$-E(M^{(n-1)+}/M^{n+})$ b) vs. NHE [V]	k_q (PyS c) $[M^{-1}s^{-1}]$	k_q (NapS d) $[M^{-1}s^{-1}]$
Zn^{2+}	30	$3d^{10}$	39.70	-1.98	$<10^7$	$\sim 2\times10^6$
Ag^{+}	47	$4d^{10}$	21.48	-1.84	7.82×10^9	6.00×10^9
Cd^{2+}	48	$4d^{10}$	37.47	-1.80	$<10^7$	$\sim 2\times10^6$
In^{3+}	49	$4d^{10}$	54.4		$<10^7$	4×10^6
Sn^{2+}	50	$4d^{10}5s^2$	30.49		6.68×10^8	1.46×10^9
Cs^{+}	55	$5s^26p^6$	23.01		2.4×10^7	2.38×10^8
Hg^{2+}	80	$5d^{10}$	24.2		3.60×10^9	2.41×10^9
Tl^{+}	81	$5d^{10}6s^2$	20.42	-2.05	5.67×10^9	6.90×10^9
Pb^{2+}	82	$5d^{10}6s^2$	31.93	-1.06	1.54×10^9	2.24×10^9

a) Kagaku Binran (ed. by Chem. Soc. Japan), Part. II.

b) A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81 (1977) 556　及び私信（半波電位の値を使用）

c) PyS: 1×10^{-5} M 1-pyrenesulfonic acid.

d) NapS: 1×10^{-4} M 1-naphthalenesulfonic acid.

められず，静的消光が起こっているのでもない事がわかる。

消光過程に電子移動反応

$$AH^* + M^{n+} \longrightarrow AH^+ + M^{(n-1)+} \quad \begin{cases} AH: \text{芳香族化合物} \\ M^{n+}: \text{金属イオン} \end{cases} \quad (5\text{-}1)$$

を考えると反応の自由エネルギー変化 ΔG は

$$\Delta G_1 = E\left(AH/AH^+\right) - E\left(M^{(n-1)+}/M^{n+}\right) - \Delta E_{0\text{-}0} + \frac{(n-1)e^2}{\varepsilon r} \quad (5\text{-}2)$$

の式で与えられる。ここで第一項と第二項はそれぞれ AH/AH^+ 系及び $M^{(n-1)}/M^{n+}$ 系における標準酸化還元電位を表わす。また第三項はけい光状態のエネルギーレベルを，更に最後はクーロン力に対する補正項を表わす。もし消光が (5-1) 式に従って起こるならば消光速度定数 k_q は消光剤である金属の還元電位 $E\left(M^{(n-1)+}/M^{n+}\right)$ に依存するはずである。しかし表 5-1 から相関関係は認められず，(5-1) 式によって消光が起こっているのではない事がわかる。

また逆方向の電子移動反応

$$AH^* + M^{n+} \longrightarrow AH^- + M^{(n+1)+} \quad (5\text{-}3)$$

の自由エネルギー変化 ΔG は同様に

$$\Delta G_2 = E\left(M^{n+}/M^{(n+1)+}\right) - E\left(AH^-/AH\right) - \Delta E_{0\text{-}0} - \frac{(n+1)e^2}{\varepsilon r} \quad (5\text{-}4)$$

の式で与えられる。ここで $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ 系の標準酸化還元電位 $E\left(M^{n+}/M^{(n+1)+}\right)$ は知られていないので代わりにイオン化ポテンシャル (I_p) を用い，k_q との関係を調べてみたが，同様に相関は認められず (5-3) 式に示した様な電子移動消光反応も否定される。

以上の様に水溶液中での励起芳香族分子の金

属イオンによる消光機構は，一般に励起芳香族化合物-有機消光剤-有機溶媒系の場合によく知られている様な機構とは異なっているものと思われる。

更に極性有機溶媒であるDMFを溶媒として用い，5種類の励起芳香族分子のAg^{+}，Tl^{+}及びPb^{2+}による消光速度定数を測定した。ここでこの3種の金属イオンを選んだのは，これらがDMF溶媒に充分溶けるからである。

得られた結果を各種パラメータと共に表5-2にまとめた。これらの結果は表5-1に示した水溶液中で得られた結果と同様にいずれのパラメータを用いても良い相関関係を見つける事ができなかった。Fig.5-1には例として電子移動反応(5-1)の自由エネルギー変化ΔG_1とk_qとの関係を示したが，全く相関がない事がわかる。

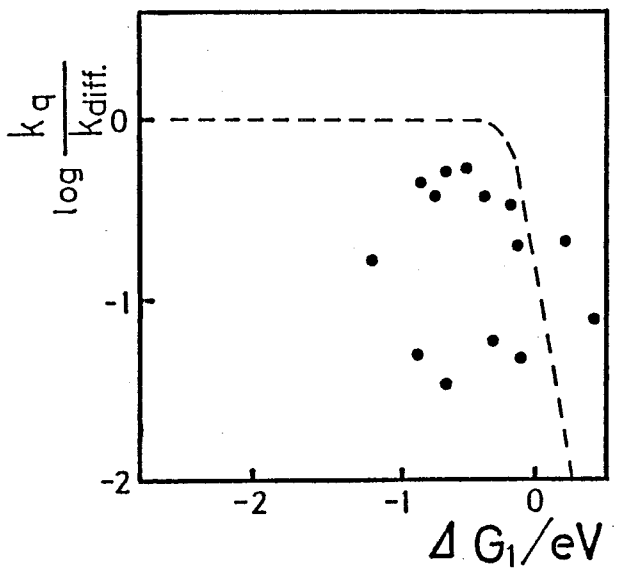


Fig.5-1
DMF溶媒中で得られた各種励起芳香族化合物のAg^{+}, Tl^{+}及びPb^{2+}による消光のk_qとΔG_1との関係。
2分子反応の拡散律速速度定数(k_{diff})は分子の電荷に依存するので，その効果を除くために縦軸はk_q/k_{diff}を用いた。
-------- ：励起芳香族-有機消光剤-有機溶媒の系で予想される曲線。[33]

表 5・2　DMF 溶媒中に於ける 励起芳香族化合物・金属イオン系の けい光消光速度定数.

Aromatic hydrocarbons	Metal ions	ΔE_{00} a) [eV]	$-E(M^{(n-1)+}/M^{n+})$ b) vs. NHE [V]	ΔG_1 c) [eV]	k_q [$M^{-1}s^{-1}$]	k_{diff} d) [$M^{-1}s^{-1}$]
Pyrene	Ag^+	3.33	-1.93	-0.34	4.0×10^8	
	Tl^+		-2.12	-0.15	1.4×10^9	
	Pb^{++}		-1.60	-0.67	2.4×10^8	
Pyrenesulfonic acid	Ag^+	3.30	-1.93	-0.40	9.0×10^9	2.5×10^{10}
	Tl^+		-2.12	-0.21	7.9×10^9	2.5×10^{10}
	Pb^{++}		-1.60	-0.73	1.8×10^{10}	4.9×10^{10}
Coronene	Ag^+	2.95	-1.93	0.21	1.4×10^9	
	Tl^+		-2.12	0.40	5.3×10^8	
	Pb^{++}		-1.60	-0.12	3.3×10^8	
9,10-Dimethyl-anthracene	Ag^+	3.12	-1.93	-0.54	3.6×10^9	
	Pb^{++}		-1.60	-0.87	3.5×10^8	
N-Ethyl-carbazole	Ag^+	3.49	-1.93	-0.86	3.0×10^9	
	Tl^+		-2.12	-0.67	3.4×10^9	
	Pb^{++}		-1.60	-1.19	1.1×10^9	

a) Energy level of the fluorescent state of aromatic hydrocarbons.
b) These values were corrected for a difference of solvation energy between water and DMF.　(半波電位)
c) See eq. (5-2) (標準酸化還元電位の値の代わりに半波電位を使用して計算)
d) The diffusion-controlled bimolecular rate constant. This value for other aromatic hydrocarbon is 7×10^9 $M^{-1}s^{-1}$.

5-3　窒素レーザー ホトリシス結果

ピレン，1-ピレンスルホン酸，コロネン，9,10-ジメチルアントラセン及び N-エチルカルバゾールの各芳香族化合物に DMF 溶媒中で消光剤として Ag^+, Tl^+ 並びに Pb^{2+} を添加した系に関して，窒素レーザーを励起光源としてホトリシスを行ない過

渡吸収スペクトルを測定した。この際、金属塩を添加する事により コロネン・Pb^{2+} 系では 消光度 85%, 9,10-ジメチルアントラセン・Tl^{+}, Pb^{2+} 系で 消光度 60%, また更に他の系では 90% 以上の発光を消光させた条件で ホトリシスを行なった。これと同時に比較の為に 消光剤を添加せず芳香族分子だけの系についても測定を行なった。

DMF 溶液中で ピレンを N_2 レーザーホトリシスすると, 三重項の過渡吸収スペクトルが得られる。また同時に二光子吸収による光イオン化が原因と思われる ピレンカチオンもわずかに観測された。

ピレンに Ag^{+}, Tl^{+} もしくは Pb^{2+} を加えた系では, カチオン吸収の増加は認められず ピレン三重項吸収の増大が認められた。この事から ピレン・metal 間の相互作用により 三重項が生成しているのがわかる。

同様の結果が, 1-ピレンスルホン酸・Ag^{+}, Tl^{+}, Pb^{2+} コロネン・Ag^{+}, Tl^{+}, Pb^{2+} 及び 9,10-ジメチルアントラセン・Ag^{+} のそれぞれの系の場合にも認められた。即ちこれらの励起芳香族化合物と金属イオンの相互作用により 芳香族カチオンは生成せず, 芳香族三重項が生成している事がわかる。

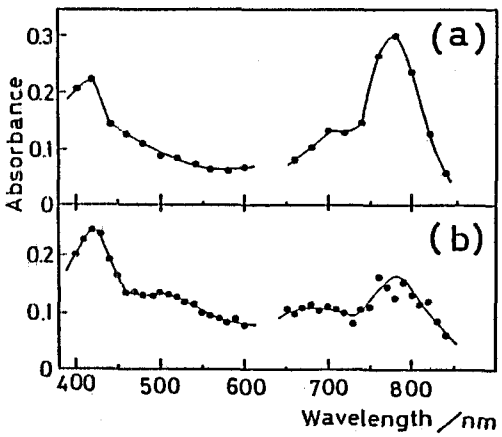
また芳香族化合物に N-エチルカルバゾールを用いた場合では, Tl^{+} を添加した時は quencher-free の場合とくらべ 三重項の生成量が増大している。しかし Ag^{+} 添加系では 三重項吸収 (極大波長 425 nm) と N-エチルカルバゾールカチオン吸収 (極大波長 780 nm) の両者が観測された。そして Pb^{2+} を加えた場合は三重項が観測されず, カチオンのみが生成しているのがわかる。

以上の結果を表5.3にまとめた。この表には水溶

表 5-3　Main transient species formed by fluorescence quenching as revealed by N_2 gas laser photolysis system.

Transient species	Solvent	Fluorescer	Metal ion
The triplet state	Water	sodium pyrenesulfonate	Ag^+ Tl^+ Cs^+ Pb^{++} Sn^{++}
	N,N-dimethylformamide	N-ethylcarbazole	Tl^+, Ag^+
		9,10-dimethylanthracene	Ag^+
		coronene	Ag^+ Tl^+ Pb^{++}
		pyrene	Ag^+ Tl^+ Pb^{++}
		sodium pyrenesulfonate	Ag^+ Tl^+ Pb^{++}
	Ethyl alcohol	pyrene	Ag^+
		chrysene	Ag^+
		coronene	Ag^+
		phenanthrene	Ag^+
		1,2-benzanthracene	Ag^+
Cation Radical			
	N,N-dimethylformamide	N-ethylcarbazole	Ag^+ Pb^{++}

Fig. 5-2
DMF溶媒中で得られたN-エチルカルバゾール系の過渡吸収スペクトル.
(a) Ag^+ 消光剤，励起後 1μ秒
(b) Tl^+ 消光剤，励起後 350m秒

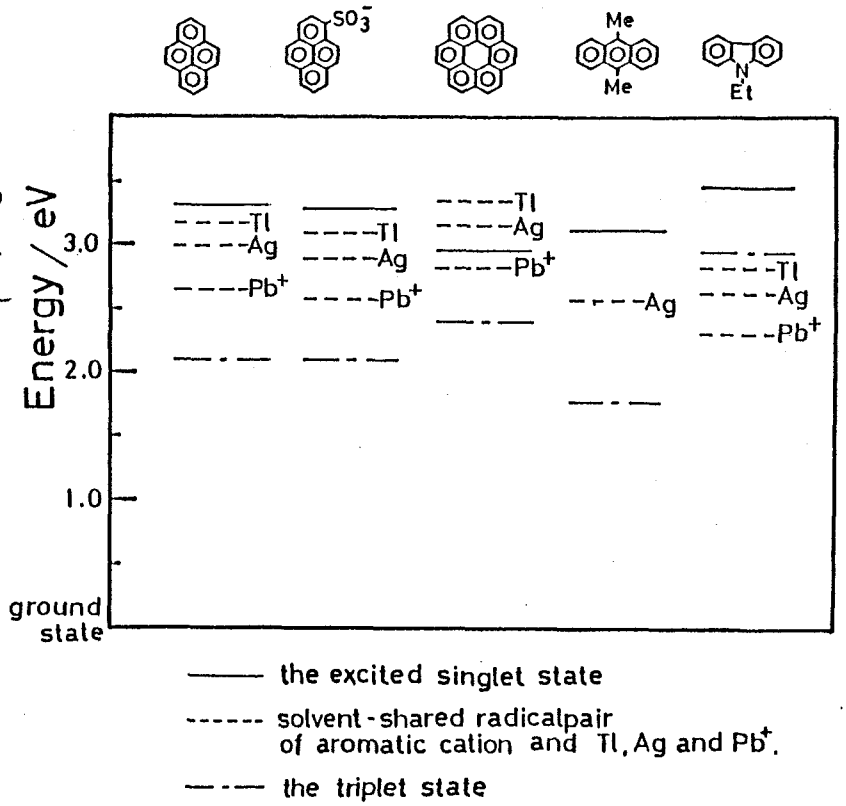


液中やエチルアルコール溶媒中で得られた結果もあわせて載せてある。[59] また過渡吸収スペクトルの例として Fig.5-2 には N-エチルカルバゾール - Ag^+, Tl^+ 系で得られたスペクトルを示す。

これらの結果は Fig.5-3 に示すエネルギーダイヤグラムを用いればうまく説明する事ができる。即ち，ピレン，1-ピレンスルホン酸，コロネン及び 9,10-ジメチルアントラセンを励起した

Fig. 5-3

DMF溶媒中での芳香族化合物-金属イオン系のエネルギーダイヤグラム



場合は，金属イオンと相互作用した結果エネルギー的に一番安定な三重項状態が生成する。

しかしN-エチルカルバゾール系の場合は，逆に三重項状態のエネルギーは高くN-エチルカルバゾールカチオンとTl，Ag あるいは Pb^{+} で形成される溶媒和されたラジカル対のエネルギーレベルの方が低い。更に詳しくみると，この3種の金属のうちで一番ラジカル対のエネルギーレベルが低い Pb^{2+} 添加系では三重項が観測されずカチオンのみが生成し，エネルギーレベル的に一番安定な化学種がこの系においても生成している事がわかった。またその次にラジカル対のエネルギーレベルの低い Ag^{+} 系ではカチオンと三重項の両者が生成し，更にラジカル対のエネルギーレベルが三重項のレベルとほとんど同じ Tl^{+} 添加系では主に三重項が生成して

いる。この様に溶媒和ラジカル対のエネルギーレベルが三重項のレベルに近ずくにつれ，生成種がカイオンから三重項に変わってくる事がエネルギーレベルの考え方でよく理解できる。

5-4 ピコ秒レーザーホトリシス結果

ピコ秒時間領域での時間分割吸収スペクトルを測定する為にモードロック Nd^{3+}:YAG レーザーの第3高調波を励起光源とするレーザーホトリシスを行なった。溶媒はDMFを用い，1-ピレンスルホン酸とN-エチルカルバゾールの励起波長（355nm）でのO.D.が1cm角のセルに於て1.0になる様にサンプルを調整した。また消光剤である金属イオン Ag^{+} 及び Pb^{2+} の濃度は，芳香族化合物の励起状態との間でサブナノ秒の時間内に分子衝突が起こり反応が起こる濃度にした。この濃度は0.5M前後と大変高いので，N_2 レーザーホトリシスを行なった程度の濃度条件では認められなかった，芳香族化合物の吸収スペクトル変化がわずかに観測された。励起波長でのO.D.が1.0より少し大きくなっており，従ってレーザー光は芳香族分子だけではなく芳香族分子と金属イオンとで基底状態で形成される錯体をも一部励起している事になる。

Fig. 5.4 にはDMF溶媒中で得られた1-ピレンスルホン酸の過渡吸収スペクトルを示す。このスペクトルは励起直後から5ns秒後までほとんど変化がなく，また置換基がついたピレンの一般的な $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルと似ているので，1-ピレンスルホン酸の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収と判断できる。

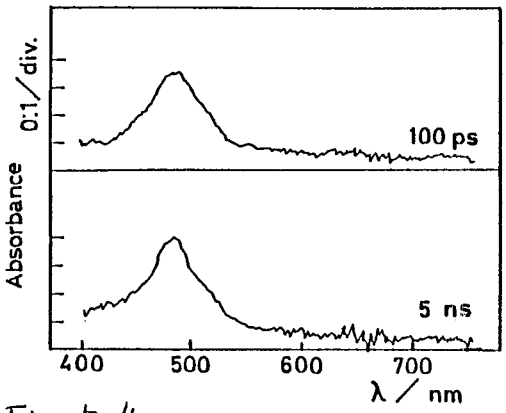


Fig. 5-4
DMF 溶媒中で得られた 1-ピレンスルホン酸の時間分割 吸収スペクトル

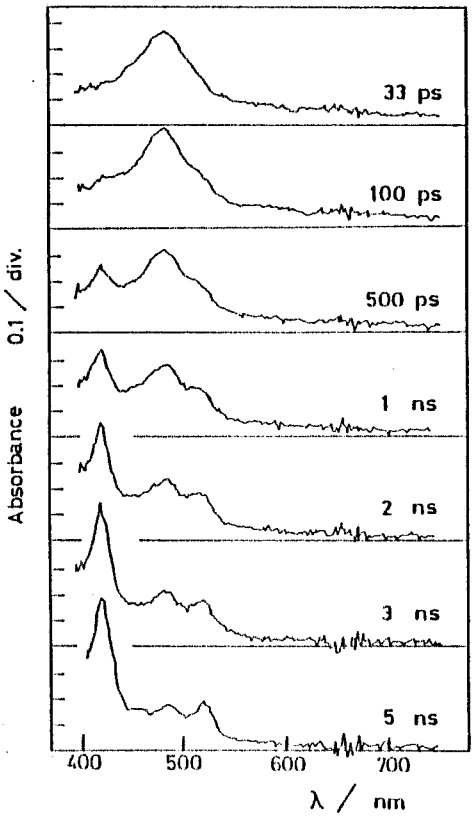


Fig. 5-5 ⇒
1-ピレンスルホン酸 - Pb^{2+} 系の DMF 溶液中で得られた過渡吸収スペクトル　$[Pb^{2+}] = 0.34$ M

消光剤として Pb^{2+} を添加した系では Fig.5-5 に示す様な過渡吸収スペクトルが得られた。励起直後の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルが時間とともに変化してゆき，励起後 5n 秒後には 420 nm に吸収極大のある特徴的なスペクトルに変わった。この吸収スペクトルは N_2 レーザーホトリシスでナノ秒～マイクロ秒の遅延時間で得られた過渡吸収スペクトルと同じで，1-ピレンスルホン酸の $T_n \leftarrow T_1$ 吸収である事がわかる。

消光剤に Ag^+ を用いた場合，過渡吸収スペクトルは Fig. 5-6 の様になった。Pb^{2+} 添加系の場合と同様に励起されて生じた $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトルが時間とともに $T_n \leftarrow T_1$ 吸収スペクトルに変化してゆくのがわかる。

またこれらの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収スペクトル及び遅延時間が

短い場合の $T_m \leftarrow T_1$ 吸収スペクトルはいずれも，Fig.5-4 に示す quencher free の場合や Fig.5-5 の Pb^{2+} 添加系に比べて，ブロードになっている。更にこの $T_m \leftarrow T_1$ スペクトルは励起後 500 p 秒～1 n 秒と時間が経過するにつれシャープになってゆき，最終的には Pb^{2+} で観測されたのと同じスペクトルに変化した。

一方 Fig.4-7 には芳香族化合物に N-エチルカルバゾール

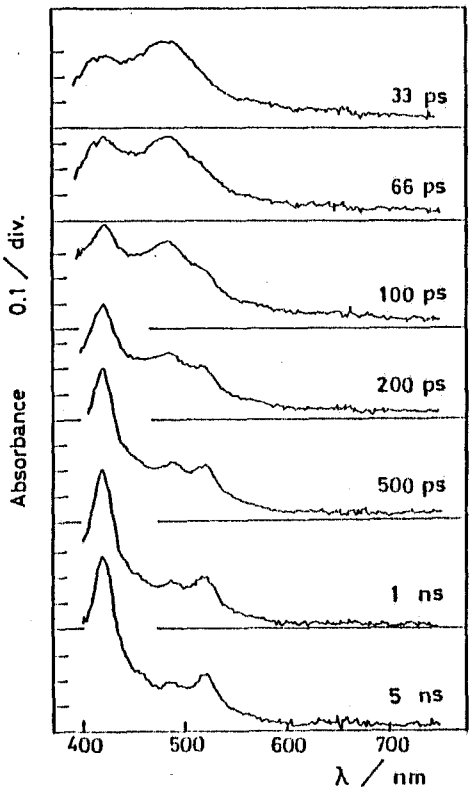


Fig. 5-6

1-ピレンスルホン酸-Ag^+ 系の DMF 溶媒中で得られた過渡吸収スペクトル

$[Ag^+] = 0.62$ M

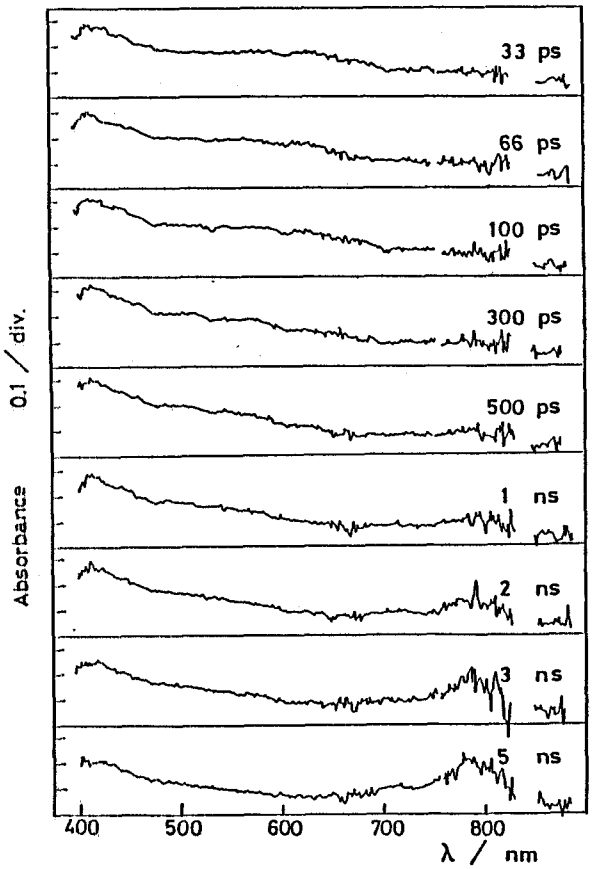


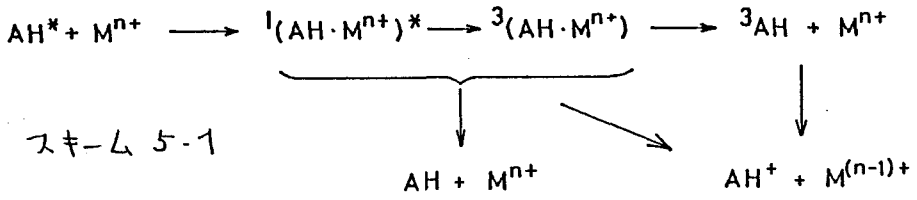
Fig. 5-7

DMF 溶媒中で測定した N-エチルカルバゾール-Ag^+ 系の過渡吸収スペクトル　$[Ag^+] = 0.61$ M

を，金属イオンに Ag^+ をそれぞれ用いた系について得られたピコ秒時間分割吸収スペクトルを示す。630 nm ピークの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収から 410 nm 附近に極大のある $T_n \leftarrow T_1$ 吸収スペクトルへ変化してゆくのが観測された。この場合も イ・ピレンスルホン酸 - Ag^+ 系の場合と同様に $T_n \leftarrow T_1$ 吸収が消光剤添加のない時とくらべブロードになっているのがわかる。そして励起後 2 n 秒から 5 n 秒へと時間の経過に伴って $T_n \leftarrow T_1$ 吸収が減少するのと同時に 780 nm ピークの吸収が増大してくるが，これは N・エチルカルバゾールカチオンの生成と考えられる。つまり N・エチルカルバゾールの三重項状態が，それよりエネルギーレベル的に安定な N・エチルカルバゾールカチオン - Ag^0 へと変化してゆく過程を直接観測する事ができた。またこの事は ナノ秒 ～ マイクロ秒 時間領域の過渡吸収スペクトル測定により N・エチルカルバゾールカチオンの存在が認められたという実験事実とよく一致している。

5-5 無けい光性錯体形成による消光の機構

以上のレーザーホトリシス法による時間分割吸収スペクトルの測定から，極性溶媒中に於て励起芳香族化合物を閉殻重金属イオンで消光した際には，スキーム 5-1 に示す様な機構によって反応が進行する事がわかった。



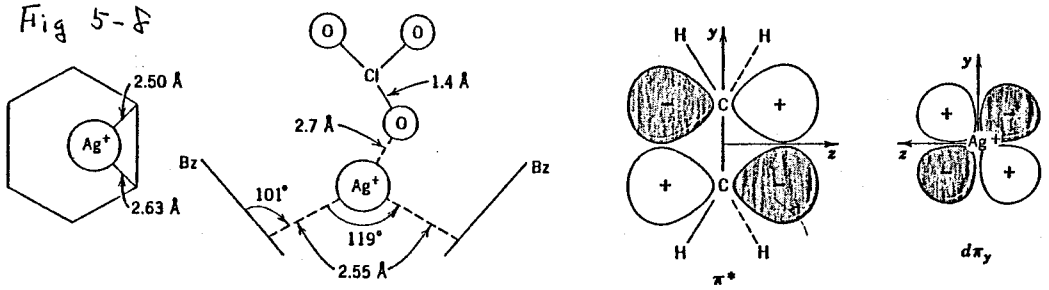
スキーム 5-1

（ AH：芳香族炭化水素　　M^{n+}：金属イオン ）

即ち芳香族炭化水素の励起一重項状態と相互作用した閉殻重金属イオンは transient complex $^1(AH\cdot M^{m+})^*$ を経てその complex の三重項状態である $^3(AH\cdot M^{m+})$ に変化し，更にその後問題としている系に於てエネルギーレベル的に一番安定である芳香族化合物の三重項状態やカイオンが生成する事がわかった。

ここで transient complex $^1(AH\cdot M^{m+})^*$ や $^3(AH\cdot M^{m+})$ の根拠としては，Fig.5-6 及び Fig.5-7 に示す様に Ag^+ と相互作用させた芳香族化合物の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収や $T_n \leftarrow T_1$ 吸収はブロードニングを起こしている事実があげられる。この事は芳香族化合物の基底状態と Ag^+ 等の金属イオンで形成される Two Way Charge Transfer Complex の考え方にもとずいている。[62] ここで Two Way とは Ag^+ の 4d 原子軌道から芳香族化合物の lowest vacant MO に電荷が移動すると，同時に芳香族の π-MO から Ag^+ の 5s 原子軌道へ back donation が起こる事を指している。この Two Way Charge Transfer は金属イオンが Hg^{2+}, Tl^+, Cd^{2+} 等の場合でも起こるが，金属イオンの大きさ等の関係から Ag^+ の場合に一番起こり易いと言われている。従って $S_n \leftarrow S_1$ 吸収や $T_n \leftarrow T_1$ 吸収のブロードニングが Pb^{2+} 添加の場合に起こらず，Ag^+ 添加の場合に観測された事は納得できる。

Fig 5-8



X線解析により得られた $Ag^+\cdot Bz\cdot ClO_4^-$ 結晶の構造

Ag^+ とエチレン間の相互作用に関与する電子軌道

（いずれも ref. 62 より）

また Fig. 5-7 からわかる様に，芳香族化合物のカチオンは三重項状態 $^3(AH \cdot M^{m+})$ 乃至 ^3AH から生成しているのであって，AH^* と M^{m+} が電子移動相互作用により直接形成される transient ion pair $(AH^+ \cdot M^{(m-1)+})$ から生成するのではない事が明らかとなった。この事から Fig. 5-1 に示す k_q と ΔG の関係は，電子移動消光反応に対し予想されるものではなく，相関を持たないという事実が理解できる。

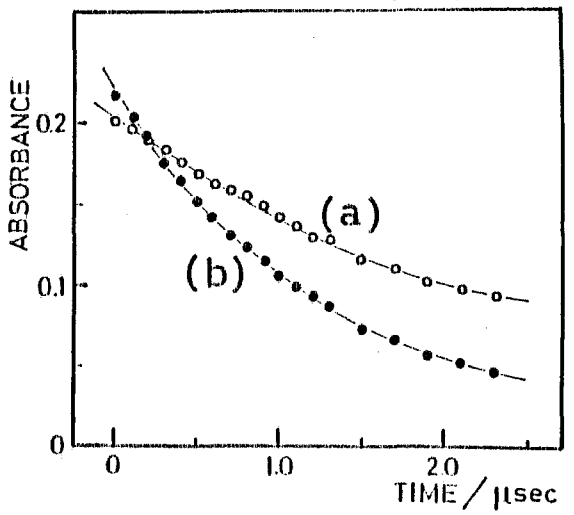
さて芳香族化合物の励起一重項状態からの項間交差による三重項状態の生成は，金属イオン添加によって促進されている。この項間交差の促進は，Mulliken らにより報告されている様に金属イオン M^{m+} が芳香族炭化水素内に隣接する炭素原子の π 結合軌道上に存在し (Fig 5-8)[62]，その結果励起一重項状態と三重項状態との間に働くスピン軌道相互作用

$$\langle {}^1(AH \cdot M^{m+})^* \,|\, H_{so} \,|\, {}^3(AH \cdot M^{m+}) \rangle$$

の matrix element が増大する事から起こったものと思われる。

またこの $^1AH^*$ に金属イオンが作用して ^3AH への項間交差を促進させるという事は，逆に ^3AH に作用した金属イオンが基底状態への項間交差による失活の速度を増大させているという実験事実 (Fig. 5-9) からもうなずける。

Fig. 5-9
Decay curves of the triplet N-ethylcarbazole
(a) without quencher
(b) with $5 \cdot 10^{-3}$ M Ag^+ solvent : DMF



尚この様な transient complex の形成を経て消光が起こるという機構は，Watkins により報告された励起芳香族炭化水素とハロゲンアニオン，NO_3^- あるいは CNS^- 等の無機消光剤とで形成される短寿命中間体を経る消光機構[63),64),65)]と類似している事を最後に補足しておく。

第6章　モリブデンクラスターの励起状態

6-1　はじめに

金属クラスターとは3個以上の金属が互いに金属-金属結合により多面体などの骨格を形成している化合物群の総称である。最近この様な金属クラスターはすぐれた触媒活性や，特異的な物性からよく研究がなされている。

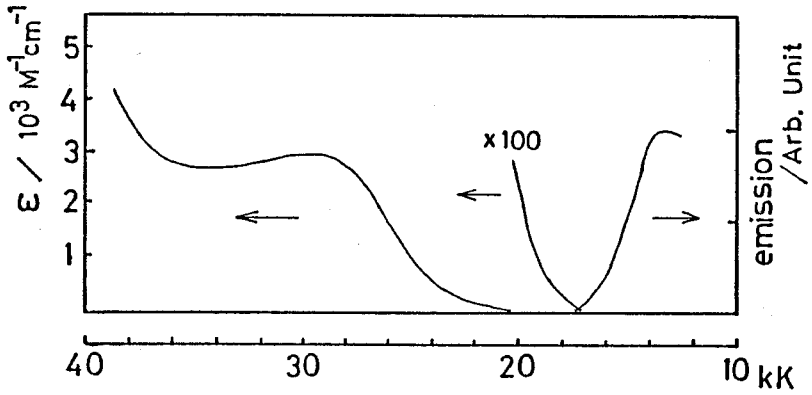
光化学反応初期過程という研究分野から見ても，この金属クラスター分子の励起状態の解明は，有機芳香族化合物の励起状態，更には中心金属を1つ持つ錯塩の励起状態との類似点や相異点を通じて，分子の励起状態の性質を体系づける上で重要であろう。

ところが，これらの金属クラスターは精製がむずかしく，またemissionを発する励起状態が存在し，光化学的な測定の可能な分子をさがす事は更に困難である。本章では大阪大学基礎工学部斎藤研究室で合成されたモリブデンクラスターの励起状態について報告するが，このクラスターはこれらの条件を満足する数少ない化合物の一つである。

6-2　$Mo_6Cl_{14}^{2-}$ の最低励起状態

Fig. 6-1 の吸収スペクトルと発光スペクトルを比較してみると，17.3 kK (≈580 nm) を対称軸として鏡像関

Fig. 6-1　DMF 溶液中 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ の吸収及び発光スペクトル
（発光スペクトルは補正済）

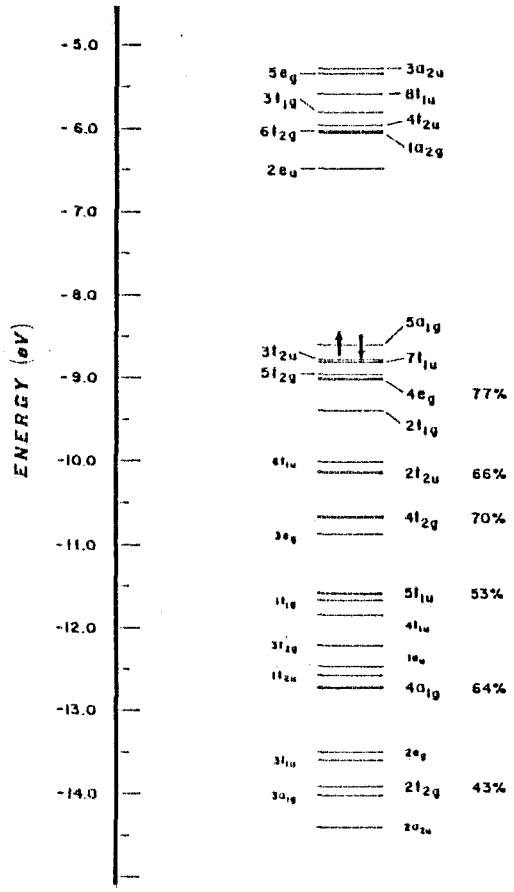


係が成立しており，20 kK（≈500 nm）附近の吸収（ε≈30 $M^{-1}cm^{-1}$）が発光に対応している様に思える。しかし H.B. Gray らによって[66] $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ 結晶の吸収スペクトル測定より，590 nm 附近に ε≈0.5 $M^{-1}cm^{-1}$ の弱い吸収帯が報告されている。この分子吸光係数から予想される発光寿命と発光寿命の実測値との関係は発光量子収量を考慮に入れるとオーダー的に一致している。

従って最低励起状態は基低状態より 590 nm に相当するエネルギー（≈17 kK，≈2.1 eV）だけ高い位置にあり，ΔE_{00} は ≈2.1 eV である事がわかった。F.A. Cotton らの計算によると[67]，Fig. 6-2 の MO ダイヤグラムに示される様に，Mo-Cl 反結合性の HOMO と Mo 金属原子軌道の寄与が大きい LUMO との間には約 2.1 eV のエネルギー差があるとされている。これらの間の遷移が金属クラスター $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ の吸収及び発光を規定すると考えられ，測定値と計算値の良い一致がみられた。

また分子吸光係数の大きさから，これらの間の遷移は禁制であると考えられる。また発光寿命を DMF 溶媒中で測定すると約 85 μ秒と非常に長寿命であ

Fig. 6-2　　ref. 67 より



. SCF Xα SW MO diagram for $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ showing uppermost valence region. Percentages are given for the major Mo–Mo bonding orbitals and refer to the molybdenum character in that level. The highest occupied orbital is marked by arrows. The $2t_{1g}$, $1t_{1g}$, $4t_{1u}$ and $3t_{2g}$ orbitals are primarily chlorine lone pair character with less than 10% Mo contributions. The rest of the orbitals have Mo characters ranging from 15% to 35%.

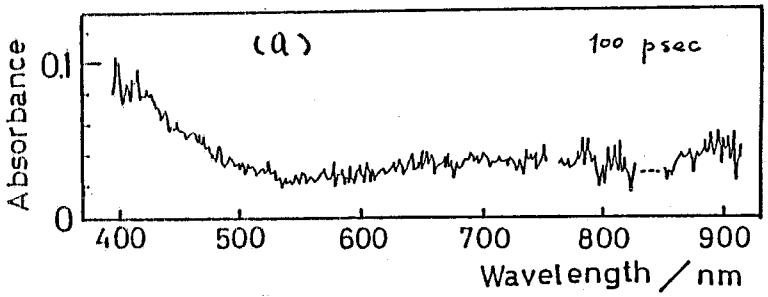
る事がわかった。従ってこの遷移が禁制である事はほぼまちがいのない事と思われる。

励起状態の過渡吸収スペクトルを測定する為に，フラッシュランプ励起色素レーザーを用い 423 nm のレーザー光を発振させホトリシスを行なったが，過渡吸収は観測できなかった。しかしモードロック Nd^{3+}: YAG レーザーの3倍波（355 nm）でホトリシスすると，Fig 6-3 (a) に示す様な吸収が得られ，このスペクトル形状は励起後 0p 秒から 5n 秒まで変化がなかった。更にエキシマーレーザー（XeF：351 nm）励起でナノ秒～マイクロ秒領域の過渡吸収を測定した場合も，Fig. 6-3 (b) に示す様にピコ秒時間領域と同様の吸収スペクトルが得られた。

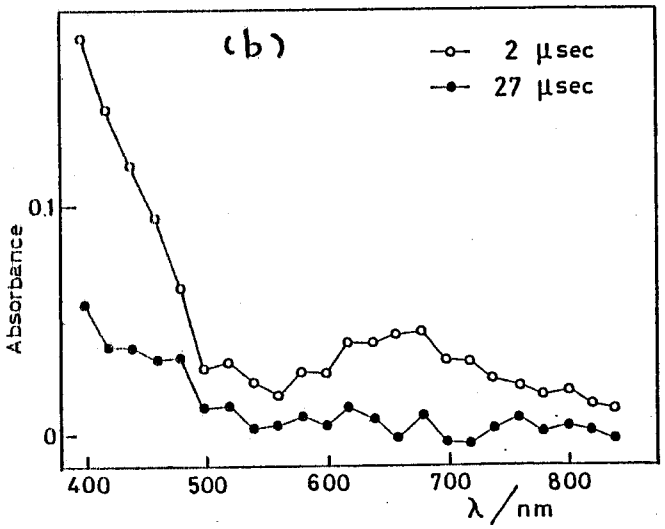
更にエキシマーレーザー励起によりこの過渡吸収の減衰を測定すると，寿命が DMF 溶液中で 42.4 μ秒，アセトニトリル溶液中で 34.2 μ秒の単一指数関数で減衰する事がわかった。これらの寿命は，発光寿命 85 μ秒（DMF）

Fig. 6-3

DMF溶媒中
$Mo_6Cl_{14}^{2-}$の過渡
吸収スペクトル



励起光源
(a) モードロック Nd^{3+}:YAG
レーザー (3ω)
(b) エキシマーレーザー
(XeF)

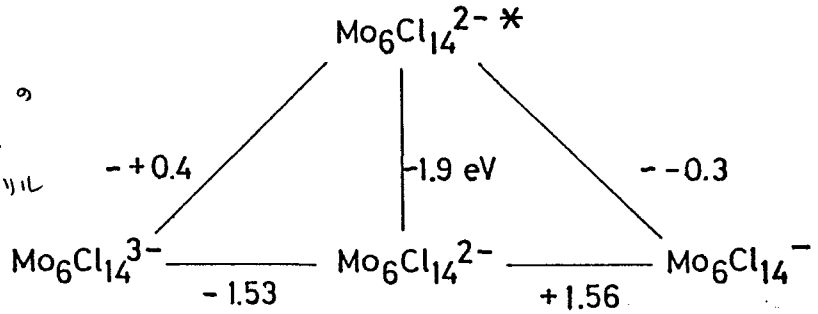


と比べると短い。従ってこの吸収は発光状態のものではなく，光励起によって起こるクラスター分子からの電子放出によって生じた $Mo_6Cl_{14}^{-}$ のものであろうと予想される。この事はHOMOが反結合性であり，電子放出が起こると分子軌道的に安定するというCottonらの計算結果[67]からも支持される。

6-3 電子移動消光

金属クラスター $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ 系の半波電位はH.B.Grayらにより報告されている[68]。数値はFig.4-6にまとめてある。これらの数値から，この金属クラスターの発光は電子受容性及

Fig. 6-4
$Mo_6Cl_{14}^{2-}$ の
半波電位
in アセトニトリル
vs. SCE



び供与性いずれの消光剤によっても電子移動消光される事が予想される。事実 H.B. Gray らは電子受容性消光剤である TCNE と MV^{2+} 誘導体での消光を報告している。[66] しかしこれら電子受容性消光剤は種類も少なく，系統的な研究には向かない。本節では種類の豊富な電子供与性消光剤で消光させて発光消光の速度定数 k_q を測定した。

溶媒に DMF を用い，各消光剤による消光速度定数を，消光剤を添加した場合としない場合の発光強度比 I_0/I を測定する事により求めた。得られた Stern-Volmer プロットの例を Fig. 6-5 及び Fig. 6-6 に示す。他の消光剤の場合も，これらの例と同様に良い直線性を示す。

得られた結果を表 6-1 にまとめた。またそれらの結

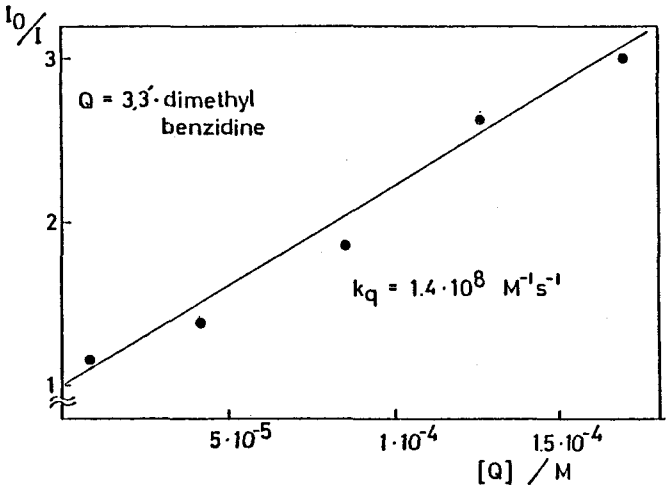


Fig. 6-5
励起 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ - 3,3'-ジメチルベンジジン系の DMF 溶媒中に於て得られた Stern-Volmer プロット

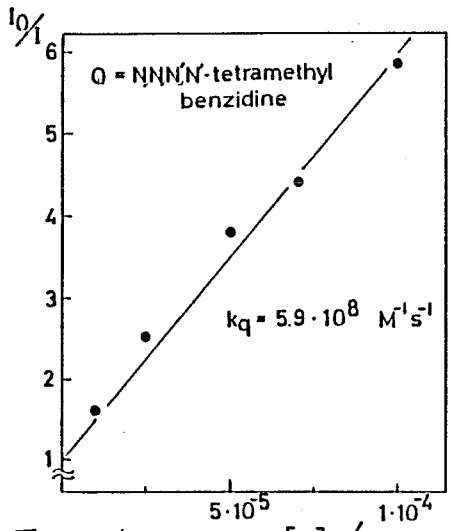


Fig. 6-6
励起 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ - N,N,N',N'-テトラメチルベンジジン系の DMF 溶液中で得られた Stern-Volmer プロット.

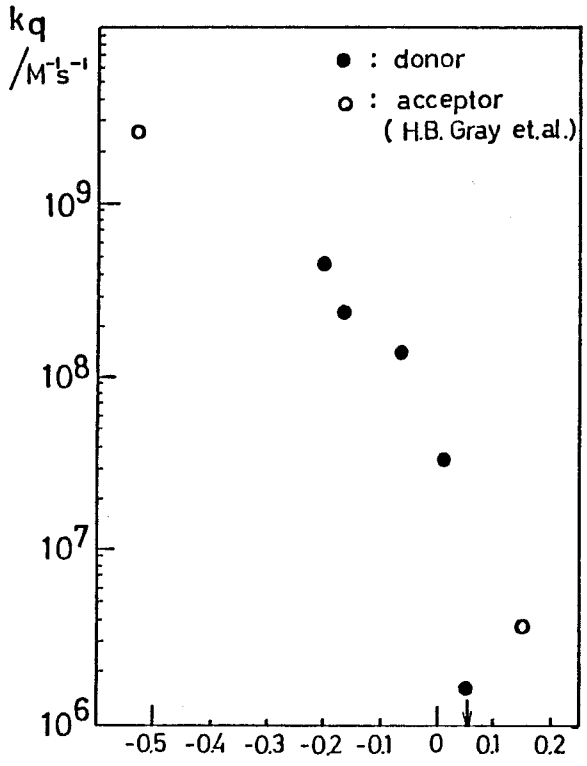


Fig. 6-7
$Mo_6Cl_{14}^{2-}$ - 電子供与性消光剤系の DMF 溶媒中で得られた ΔG と k_q との関係

表 6-1 $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ - 電子供与性消光剤系の DMF 溶媒中で得られた発光消光速度定数 k_q ($E_{1/2}$ 値は アセトニトリル中 vs. SCE)

Quencher (D)	$E_{1/2}(D/D^+)$ eV	k_q $M^{-1}s^{-1}$
N,N,N',N'-tetramethyl benzidine	0.32	$5.9 \cdot 10^8$
N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine	0.35	$2.4 \cdot 10^8$
3,3'-dimethyl benzidine	0.46	$1.4 \cdot 10^8$
phenothiadine	0.53	$3.4 \cdot 10^7$
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane	0.57	$< 1 \cdot 10^6$

果を電子移動消光反応の自由エネルギー変化 ΔG に関してプロットすると Fig. 6-7 の様になった。尚モリブデンクラスター M^{2-} の励起状態と消光剤 Q との間で起こる消光反応

$$M^{2-*} + Q \longrightarrow M^{3-} + Q^{+} \qquad (6-1)$$

の自由エネルギー変化 ΔG は,

$$\Delta G = E(Q/Q^{+}) - E(M^{3-}/M^{2-}) - \Delta E_{00}(M^{2-*}) - \frac{3e^2}{\varepsilon a} \qquad (6-2)$$

の式を使い, Fig. 6-4 に示した数値を用いて求める事ができる。ここで $E(Q/Q^{+})$ 及び $E(M^{3-}/M^{2-})$ はそれぞれ Q/Q^{+}, M^{3-}/M^{2-} の系の標準酸化還元電位(半波電位の値を使用)を,また $\Delta E_{00}(M^{2-*})$ は M^{2-} の発光状態と基底状態のエネルギー差を表わす。また最後の項はクーロン力に関する補正項である。

得られた k_q と ΔG の関係は有機芳香族化合物の励起一重項状態と有機化合物の消光剤との間で一般に知られている関係[33]と同じであった。

しかしより厳密に観察すると, ΔG の増加に伴なう k_q の減少は, ref. 33 に示される様な励起一重項状態の場合とは異なっている。例えば励起一重項状態の場合では $\Delta G = 0$ に於ける k_q 値は拡散律速速度定数に比べ 1 桁小さいのに対し, Fig. 7-6 は 2 桁小さくなっている。また $\Delta G \approx 0$ 附近での ΔG の変化に対する k_q 値の減少量は励起一重項状態と比べゆるやかである。

これらの傾向は色素三重項-消光剤系[35]や本論文第4章で得られた金属錯体-消光剤系とよく類似している。色素の系に於ける k_q と ΔG との関係は,三重項消光の場合に得られたものであるし,金属錯体の発光状態も三重項であった。また今回測定したモリブデンクラスターも,

6-2節に述べた様に発光は恐らくスピン禁制である。従って k_f と ΔG との関係は，消光を受ける状態と基底状態との間の遷移が許容か禁制かによって規定されるのではないかと思われる。

しかしいずれにせよ，複雑な構造を持つクラスター[69]は吸収と発光に鏡像関係が成立する事や，強い紫外部のレーザー光を照射する事により光イオン化が起こる事，電子供与体及び受容体によって電子移動消光する事などを考えると，有機芳香族や金属錯イオン等の小さな分子の場合とあまり変わらない挙動をとる事がわかった。

第7章　$Eu(fod)_3$ 発光の消光機構

7-1　はじめに

有機芳香族化合物の光化学反応初期過程では励起分子が消光剤分子と相互作用してエキサイプレックスを形成し，エキサイプレックスけい光を発する場合がある事がよく知られている。

一方無機化合物の場合，本論文第4章及び第5章では，オスミウム錯体－消光剤系及び有機芳香族化合物－閉殻重金属イオン系のピコ秒時間領域での過渡吸収スペクトルの解析を試みり，金属原子を含む場合に於ても一種の無けい光性錯体の形成を経て失活が起こっている事を明らかにした。しかしこれらの系ではエキサイプレックス発光は観測できなかった。また金属錯体全般をみても エキサイプレックス発光の報告例は非常に少なく，わずかに Balzani らが $Ir(phen)_2Cl_2^+$ － ナフタレン系で DMF 溶液中に於ける エキサイプレックス 発光を short-communication で 報告しているにすぎない[70]。しかし同じグループによる続報がない事や，著者の追試ではエキサイプレックス発光が観測できなかった事から，この系の場合も疑わしいと思われる。

本章では希土類金属であるユーロピウムの 1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオナト錯体 $Eu(fod)_3$ の励起状態が消光剤分子と相互作用して生ずるエキサイプレックス発光について報告する。

7-2　励起 $Eu(fod)_3$ と消光剤との相互作用

$Eu(fod)_3$ 錯体は，中心金属と配位子との間の分子軌道の寄与により吸収のすそが 450 nm 位まで広がっており，黄色く着色している。この吸収帯のすその部分で $Eu(fod)_3$ 錯体を光励起すると，中心金属 Eu^{3+} へエネルギー移動が起こり，Eu^{3+} の $^5D_0$ から ^7F_J ($J=0\sim4$) への発光が観測される[71),72)]。特に $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 遷移である 612 nm 極大の発光は強度が強く，測定が容易である。

この $Eu(fod)_3$ のアセトニトリル溶媒中での発光を各種の電子供与性消光剤を用いて消光させ，Stern-Volmer プロットをした。結果を Fig.7-1 ～ Fig.7-5 に示す。

消光剤に 3,3'-ジメチルベンジジンや p-アニシジンを用いた場合，消光剤濃度が増加するに従い I_0/I の増加の割合が減少し，ついには 3,3'-ジメチルベンジジンで I_0/I 値が ≈10，p-アニシジンの場合には I_0/I 値が ≈6 で飽和した。ミセル媒体の場合や励起分子と消

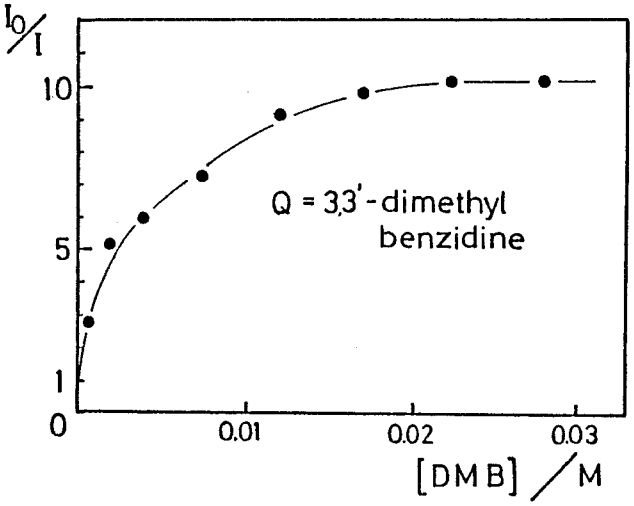


Fig.7-1
アセトニトリル溶媒中における $Eu(fod)_3$ 発光の 3,3'-ジメチルベンジジンによる消光の Stern-Volmer プロット

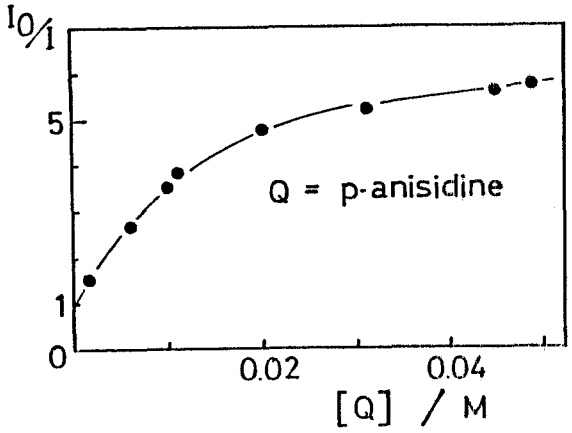


Fig. 7-2
アセトニトリル溶媒中における $Eu(fod)_3$ 発光の p-アニシジンによる消光の Stern-Volmer プロット

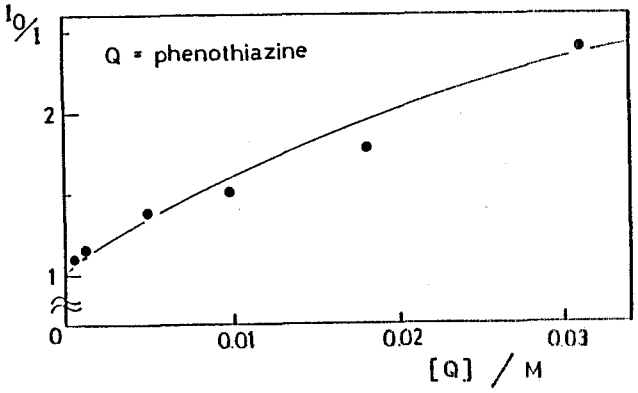


Fig. 7-3
アセトニトリル溶媒中における $Eu(fod)_3$ 発光のフェノチアジンによる消光の Stern-Volmer プロット

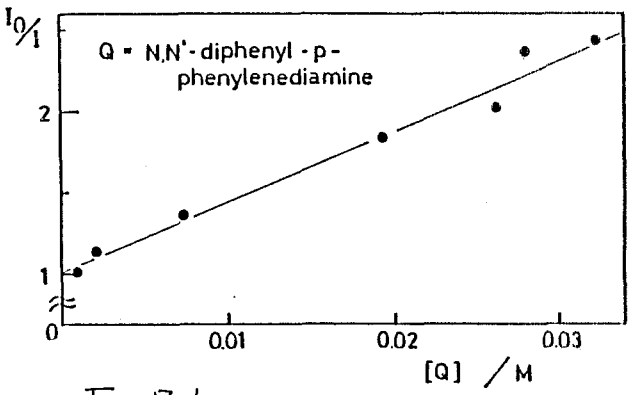


Fig. 7-4
アセトニトリル溶媒中における $Eu(fod)_3$ 発光の N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンによる消光の Stern-Volmer プロット

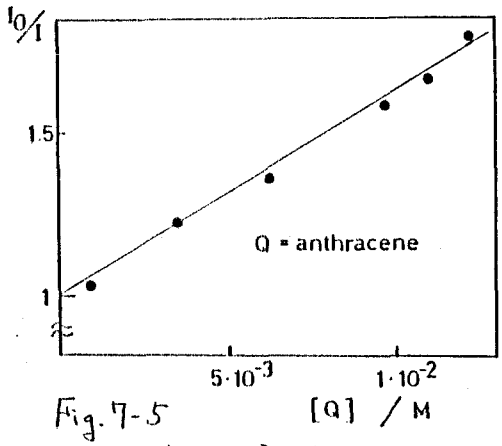


Fig. 7-5
アセトニトリル溶媒中における $Eu(fod)_3$ 発光のアントラセンによる消光の Stern-Volmer プロット

光剤分子との間で静的消光が動的消光と同時に起こっている場合は，通常 Stern-Volmer プロットの直線性からのずれは，消光剤濃度が増加した場合，I_0/I の増加の割合が大きくなってゆき，今回認められた飽和とは逆の傾向を示す。従って今回観測された現象は，これらとは異なった原因で起こっていると思われる。

また フェノイアジン消光剤系の場合は，Fig. 7-3 に示した様に飽和の前兆が表われている。しかし DPPD や アントラセンを消光剤に用いた場合では，Stern-Volmer プロットが直線なのか それとも ここに示した消光剤濃度範囲が飽和曲線の低濃度部分に相当し見かけ上直線に見えるのか 区別がつかない。

次に 3,3'-ジメチルベンジジン や p-アニシジン消光剤を添加した場合に得られる $Eu(fod)_3$ 発光の減衰曲線を測定した。溶媒には アセトニトリルを用い，励起光源として フラッシュランプ励起色素レーザーの 423 nm のレーザーパルスを用いた。発光は分光器を通して波長 612 nm の光だけを取り出し，浜松ホトニクス R406 ホトマル及び トランジェントメモリーの測定系を用いて観測した。その際発光強度は強くないので，分光器のスリット幅は ≈10 nm と広くして測定した。得られた結果を Fig. 7-6，7-7 に示す。

$Eu(fod)_3$ 発光は消光剤添加がない場合は，発光が約 500 μ秒の単一指数関数に従って減衰[71]しているのに対し，消光剤を添加してゆくと，消光されたはやい成分と，おそい成分の 2 成分で減衰する事がわかる。尚このおそい成分の寿命は 3,3'-ジメチルベンジジン消光剤系の場合 580 μ秒，p-アニシジン消光剤系の場

Fig. 7-6　アセトニトリル溶媒中，$Eu(fod)_3$ 発光の減衰曲線。$[Eu(fod)_3] = 8.5 \times 10^{-3}$ M，消光剤（3,3'-ジメチルベンジジン）濃度は図中に表示した。尚実線はスキーム7-1に基づきシミュレーションした結果

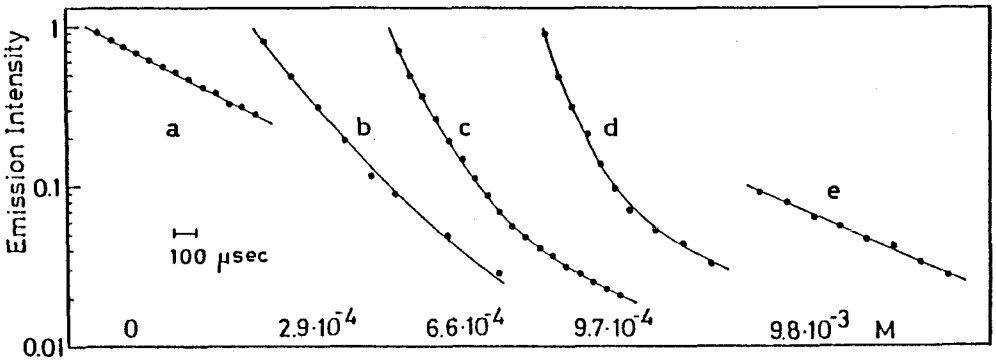
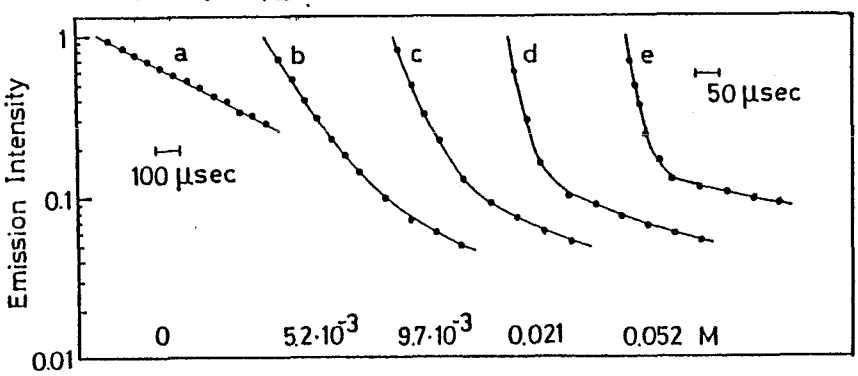


Fig. 7-7　アセトニトリル溶媒中，$Eu(fod)_3$ 発光の減衰曲線。$[Eu(fod)_3] = 8.5 \times 10^{-3}$ M，消光剤（p-アニシジン）濃度は図中に表示。実線はスキーム7-1によるシミュレーション結果。



合は750μ秒であった。

また消光剤にフェノチアジン，DPPD あるいはアントラセンを用いた系についても発光強度の時間変化を観測すると，いずれの場合も消光されるはやい成分とおそい成分の2成分で減衰している事が認められた。

残念な事に消光剤濃度をおそい成分をはっきり分離し，寿命を測定できる程度まで上げる事ができないが，これらの系の場合も 3,3'-ジメチルベンジジンや p-アニシジンの場合と同様の過程で失活していると予想される。

更に $Eu(fod)_3$ 発光のスペクトルを分光けい光光度計の波長分解能を上げて測定してみると，Fig. 7-8 に示す様な結果が得られた。即ち消光剤を添加した場合は無添加の場合と比べ，発光極大の波長はシフトしていないが，スペクトル形状がよりシャープに変化している事がわかった。

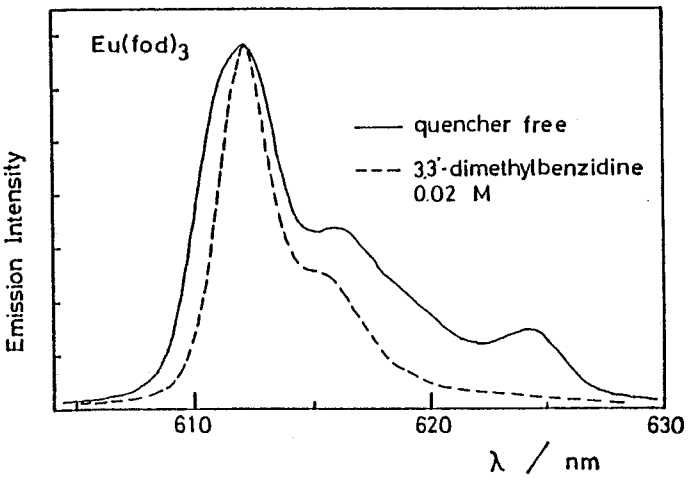
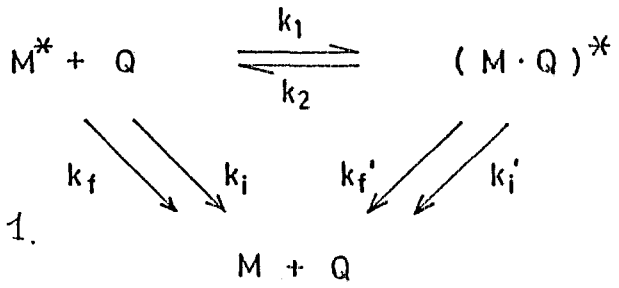


Fig. 7-8
励起 $Eu(fod)_3$ のアセトニトリル溶媒中発光スペクトル
分光けい光光度計のスリット幅：1 nm。
スペクトルは規格化して示してあるが，実際は消光剤添加系は無添加のものに比べ約 1/10 の強度である。

7-3 エキサイプレックスを経る消光過程

以上の結果を考え合わせると，スキーム 7-1 に示した様に励起 $Eu(fod)_3$ （M^* と略記）が消光剤 Q との相互作用によって失活している事が予想される。ここで $(M \cdot Q)^*$ はエキサイプレックスを，また k_f, k_i はそれぞれ



スキーム 7-1.

$$\frac{1}{\tau} = k_f + k_i$$

$$\frac{1}{\tau'} = k_f' + k_i'$$

M^* からの発光及び無輻射過程の速度定数を，また k_f'，k_i' はエキサイプレックス状態からの各々の速度定数を示す。

ここでエキサイプレックス発光のスペクトルは Fig.7-8 に破線で示す消光剤添加した場合のスペクトルである。また Fig.7-1 ～ 7-3 に示す Stern-Volmer プロットの飽和はモノマー発光がエキサイプレックス発光に置き換わる事により生じたものと考えられる。更に Fig.7-6，7-7 に示す消光剤添加した場合の発光減衰にみられるおそい成分はいずれもエキサイプレックス発光の減衰過程に対応していると考えるとうまく説明できる。

また簡単化のために k_2 が小さく k_1 や $1/\tau'$ に比べ無視できるとすると，M^* 及び $(M\cdot Q)^*$ の濃度の時間変化はそれぞれ，

$$[M^*]_0 \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau} + k_1[Q]\right)t\right\} \qquad (7\text{-}1)$$

及び

$$\frac{k_1[M^*]_0[Q]}{\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau} - k_1[Q]}\left[\exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau} + k_1[Q]\right)t\right\} - \exp\left(-\frac{1}{\tau'}t\right)\right] \qquad (7\text{-}2)$$

で与えられる。ここで $[M^*]_0$ は励起 $Eu(fod)_3$ の初期濃度を示す。そして発光強度の時間変化は M^* と $(M\cdot Q)^*$ との発光強度比を a とすると，

$$[M^*]_0 \exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau}+k_1[Q]\right)t\right\}$$

$$+a\,\frac{k_1[M^*]_0[Q]}{\frac{1}{\tau'}-\frac{1}{\tau}-k_1[Q]}\left[\exp\left\{-\left(\frac{1}{\tau}+k_1[Q]\right)t\right\}-\exp\left(-\frac{1}{\tau'}t\right)\right] \quad (7\text{-}3)$$

で与えられる。ここで a の値は消光剤が 3,3'-ジメチルベンジジンの場合 1/10，p-アニシジンの場合 1/6 ～ 1/7 である事が Stern-Volmer プロットに於ける飽和 I_0/I 値から予想できる。また τ は 500 μ秒であり，τ' の値も各消光剤を充分添加した場合に得られる減衰曲線でのおそい失活成分の寿命を用いるのが妥当である。

さて (7-3) 式にこれらの a, τ, τ' 値を定数に用いて，それぞれの消光剤濃度の条件で，発光減衰の実測値に最も良いカーブフィッティングが得られる様にシミュレーションを行なった。実測結果と最も良いフィッティングを与えるパラメーターの k_1 値は 3,3'-ジメチルベンジジン消光剤の場合 $1\times10^7\ M^{-1}s^{-1}$，p-アニシジンの場合 $1\times10^6\ M^{-1}s^{-1}$ という値がそれぞれ得られた。またその際のシミュレーション結果は Fig. 7-6，7-7 に実線で示した。

ただ1つのパラメータ k_1 でいずれの消光剤濃度条件での発光減衰曲線もこの様に良く一致させる事ができるので，スキーム 7-1 は妥当であろうと思われる。言い換えると，金属錯体系では今までほとんど報告された例のないエキサイプレックスけい光を見い出す事ができた。

一般にピレン-DMA系の様に芳香族炭化水素の励起一重項状態が形成するエキサイプレックスの発光は，モノマー発光と比べ波長が長波長側にシフトしている。

しかし本章で述べた $Eu(fod)_3$ のエキサイプレックス発光は，スペクトル形状及び強度の変化は認められるものの波長シフトはない。

この違いは $Eu(fod)_3$ のモノマー発光及びエキサイプレックス発光のいずれも，芳香族系のエキサイプレックスの場合とは異なり，Eu金属内の f→f 遷移に帰属される事が原因だと思われる。即ち3つの fod 配位子のみが配位した状態のEu金属の f→f 遷移に帰属される発光がモノマー発光に相当し，更にこの $Eu(fod)_3^*$ が消光剤分子と相互作用した場合に生ずるEu金属の f→f 遷移がエキサイプレックス発光である。従ってモノマー発光とエキサイプレックス発光とでは発光波長の変化は認められず，またEu原子の環境のちがいに応じて両者の発光スペクトルの形状や強度の変化並びに寿命の変化が現われたと考える事ができる。

第8章　$Ru(bpy)_3^{2+}$・カチオン性消光剤系の分子集合体中における電子移動消光

8-1　はじめに

以前から所謂けい光プローブとしてはイオン性の色素がよく知られており，自身とは逆の電荷を持つ分子集合体の表面にクーロン引力で吸着させて用いられていた。しかしこういった色素はダイマーを作り易いといった様に偏平な芳香族化合物特有の性質からプローブとしての使用にも限定されたものがある。従って色素とは異なった分子構造を持つ金属錯体をプローブに用いると，分子集合体の違った側面を観測できる可能性がある。

本章では $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及びその発光の消光剤である MV^{2+} や Cu^{2+} はいずれもカチオンである事を利用して，アニオン性の分子集合体（ミセル，ベシクル，高分子電解質）と水溶液との界面の性質について調べた結果を述べ，それぞれの違いを明らかにしたい。

8-2　PVSK 添加水溶液中における $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の MV^{2+} による消光

Fig. 8-1 にポリビニル硫酸カリウム（PVSK）を添加した水溶液中での，励起 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光を電子受容性消光剤 MV^{2+} で消光した場合に得られる Stern-Volmer プ

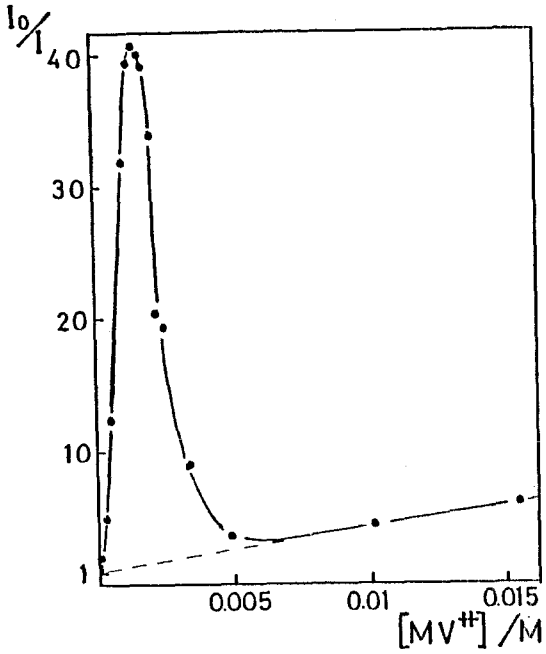


Fig. 8-1.

PVSK を添加した水溶液中で得られる $Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の Stern-Volmer プロット。
$[Ru(bpy)_3^{2+}] = 6 \times 10^{-5}$ M
[PVSK] = 0.01 M (monomer unit)
----- 通常の水溶液中で得られる Stern-Volmer プロット

ロットを示す。通常の水溶液中の場合 Stern-Volmer プロットは直線になり，消光速度定数は $\approx 5 \times 10^{8}$ $M^{-1}s^{-1}$ で電子移動消光する事が知られている。しかし PVSK を 0.01 M 添加した場合は，Fig. 8-1 に示す様に MV^{2+} 濃度が 1.5×10^{-3} M の時 I_0/I 値が極大値 (≈ 40) をとり，更に MV^{2+} を添加すると I_0/I 値は減少する。また MV^{2+} 濃度が 5×10^{-3} M 以上になると，通常の水溶液中の場合に見られる関係と同様になった。

この挙動はアニオン性分子集合体に吸着する事のできるカチオン分子の量に限度があると考える事により理解できる。消光剤を添加しない条件では，カチオン性分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ はほとんどアニオン性高分子電解質 PVSK に静電引力で吸着された状態になっていると想像できる。そこへカチオン性消光剤である MV^{2+} を加えてゆくと，同じく PVSK に吸着され，励起 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の消光は PVSK 近傍における濃縮効果のため大変効率よく起こると

思われる。しかし MV^{2+} を加え続けると PVSK に吸着する余地がなくなり，余分なカチオン種は水中に存在しなければならなくなる。その際添加 MV^{2+} の量に応じて $Ru(bpy)_3^{2+}$ も水中に放出され，励起 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光の量が回復する。更に MV^{2+} の濃度を上げるとほとんどの $Ru(bpy)_3^{2+}$ は水中に存在する様になる。またこの状態からの発光は同じく水中に存在する MV^{2+} によって消光されるので，通常の水溶液中の Stern-Volmer プロットと同様になる訳である。

こういった考え方はアニオン性錯体の発光をアニオン性ミセルの存在下で MV^{2+} により消光する場合，アニオン性ミセルに添加した MV^{2+} が吸着しつくすまで発光の消光は起こらないという D.G. Whitten らの報告[73),74)] と軌を一にしている。

同様の測定を高分子電解質の濃度を変えた条件で行なってみた。結果を表5-1にまとめ，また Stern-Volmer プロットの一例を Fig. 5-2 に示した。これらの結果から，Stern-Volmer プロットの"瘤"はいずれの場合にも見られ，この I_0/I 極大値を与える MV^{2+} 濃度は PVSK 濃度に比例する

表5-1 Peak value $(I_0/I)_{peak}$ of the lump in I_0/I vs $[MV^{2+}]$ relation as a function of added PVSK concentration.

[PVSK] M	$[Ru(bpy)_3^{2+}]$ M	$[MV^{2+}]$ which gives $(I_0/I)_{peak}$ M	$(I_0/I)_{peak}$
1×10^{-3}	6×10^{-5}	1.5×10^{-4}	~40
5×10^{-3}	"	7×10^{-4}	~50
1×10^{-2}	"	1.5×10^{-3}	~40
"	3×10^{-5}	1.5×10^{-3}	~55

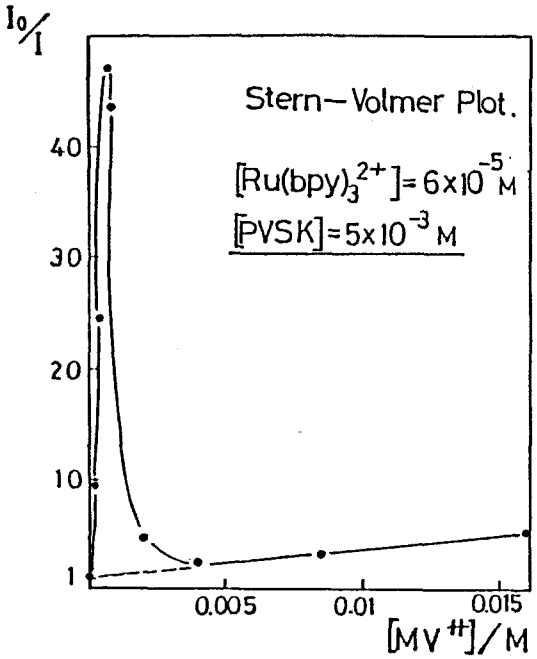


Fig. 8-2

PVSKを添加した水溶液中で得られる $Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系のStern-Volmerプロット

$[Ru(bpy)_3^{2+}] = 6\times10^{-5}$ M
[PVSK] = 0.005 M
(monomer unit)

事がわかった。この比例定数から判断すると，PVSK 6.7モノマーユニットに対し MV^{2+} が1つ吸着した状態が飽和状態と考える事ができる。そしてこれ以上の MV^{2+} が吸着した状態は，MV^{2+} どうしの反発のためかえってクーロンエネルギー的に不利となり余分のカチオンは水中へ放出されるものと予想される。

8-3 その他の系における $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の消光

消光剤を同じくカチオン性の Cu^{2+} や中性のPVS°及びベンゾキノンに変えた場合や，分子集合体を異なった種類のアニオン性高分子電解質であるポリメタクリル酸ナトリウムや中性高分子のポリビニルアルコール，更にはアニオン性ミセルSLSあるいはアニオン性ベシクルNaDHPに変えた場合についても同様の測定を行なった。結果を表8-2に示す。

表 8-2 Results for various molecular assembly-quencher systems.

molecular assembly	[molecular assembly][a] M	quencher	[quencher] which gives $(I_0/I)_{peak}$ M	$(I_0/I)_{peak}$
PVSK	1×10^{-2}	MV^{2+}	1.5×10^{-3}	∿40
"	"	Cu^{2+}	2.2×10^{-3}	∿10
"	"	BQ	- b)	-
"	"	PVS^{0}	- b)	-
PVA	"	MV^{2+}	- b)	-
PMAS	2×10^{-3}	"	2.5×10^{-5}	∿1.4
SLS	8×10^{-2}	"	- b)	-
NaDHP	2.6×10^{-4}	"	3.4×10^{-5}	∿3
"	1.3×10^{-3}	"	$4.1\ 10^{-4}$	∿5

a) concentrations are given in monomer unit.

b) no lump was observed in I_0/I vs [quencher] plot.

分子集合体に PVSK を用いた場合，消光剤に MV^{2+} に置換基 SO_3^- を 2 つつけて中性にした PVS^0 や同じく中性の電子授受性消光剤ベンゾキノン(BQ)を使うと，Stern-Volmer プロットに"瘤"は観測されなかった。また PVSK の代わりに PVA を使用した場合も Stern-Volmer プロットは水溶液中の場合と同じであった。以上の事から分子集合体中で見られる特異な消光現象はクーロン引力が重要である事が確認できる。

更に細かい点に注目すると $Ru(bpy)_3^{2+}$ - カチオン性消光剤 - アニオン性分子集合体の場合でもそれぞれ異なった結果が得られた。

例えば PVSK 添加条件で Cu^{2+} を消光剤に用いた場合，Fig. 8-3 に示す様に MV^{2+} と類似の Stern-Volmer プロットが得られるが，I_0/I 極大値の大きさやその際の消光剤濃度更には"瘤"の形がいずれも MV^{2+} 消光剤系

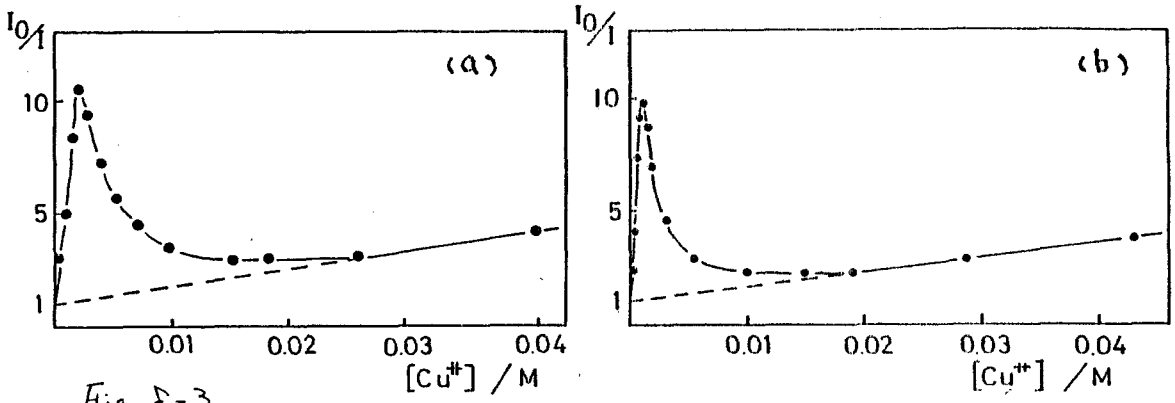


Fig. 8-3

PVSK を添加した水溶液中で得られる $Ru(bpy)_3^{2+}$ - Cu^{2+} 系の Stern-Volmer プロット。 $[Ru(bpy)_3^{2+}] = 6 \times 10^{-5}$ M

(a) [PVSK] = 0.01 M (b) [PVSK] = 0.005 M (monomer unit)

------- 通常の水溶液中で得られる Stern-Volmer プロット

で得られる結果と異なっている。

尚この $Ru(bpy)_3^{2+}$ - Cu^{2+} - PVSK の系に関しては，Meisel らにより報告された結果[75] と全く同様の結果であった。

また Fig. 8-4 と Fig. 8-5 にはアニオン性分子集合体としてポリメタクリル酸ナトリウムや NaDHP ベシクルを用いた場合に得られる Stern-Volmer プロットの結果を

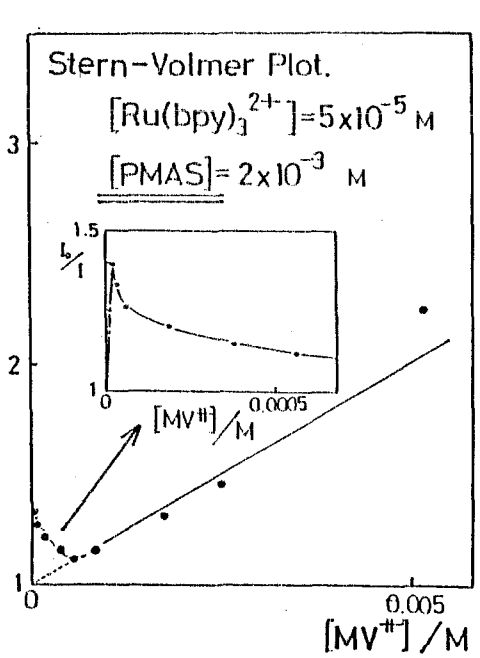


Fig. 8-4

$Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の Stern-Volmer プロット。高分子電解質にはポリメタクリル酸ナトリウム 0.002 M (monomer unit) を使用 $[Ru(bpy)_3^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$ M

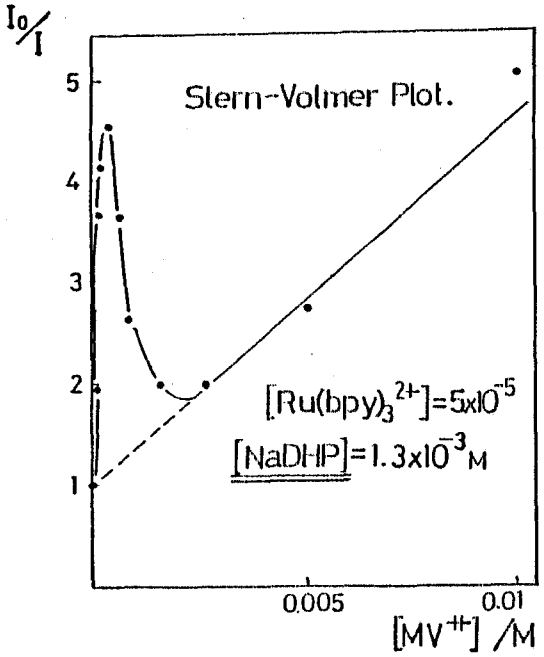


Fig. 8-5
アニオン性ベシクル中で得られた $Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の Stern-Volmer プロット
$[NaDHP] = 1.3 \times 10^{-3}$ M
$[Ru(bpy)_3^{2+}] = 5 \times 10^{-5}$ M

示す。いずれも MV^{2+} を消光剤に用いた場合のデータであるが，これらも PVSK の時とは少し異なった Stern-Volmer プロットが得られた。

これらのちがいは，各アニオン性分子集合体へのカチオン性消光剤の吸着のしかたが異なっているのが原因であろうと思われる。例えば MV^{2+} と Cu^{2+} を比べてみると，前者は比較的大きな芳香族化合物であるのに対し，後者は小さな金属イオンと，同じ2価のカチオンであっても性質が異なり，PVSK 上への吸着のしかたが異なる事が充分考えられる。つまり MV^{2+} は有機化合物であるので，金属イオン Cu^{2+} に比べて PVSK の炭素鎖へのより接近した吸着が予想される。その他イオンの大きさのちがいも吸着のしかたが異なる原因となるだろう。この様な差異が重なった結果，PVSK への吸着は 6.7 モノマーユニットに対し 1 分子の MV^{2+} しか吸着できないのに対し，Cu^{2+} の場合 PVSK 4.5 モノマーユニットに対し 1 イオンとより多く吸着できる事がわかった。

また同じ MV^{2+} について考えても PMAS や NaDHP 等の各分子集合体への吸着の様子も，それぞれ分子集合体に応じて異なると予想される。更に SLS ミセルの場合はこの様な"癖"は観測されず，通常の水溶液中で得られる Stern-Volmer プロットと同じ関係が得られた。しかし $Ru(bpy)_3^{2+}$ 分子のミセルへの吸着は，発光スペクトルの発光極大が水溶液中では 610 nm であるのに対しミセル溶媒の場合 630 nm と長波長シフトしている事から確認できる。また MV^{2+} を添加しても消光は起こるが発光極大は 630 nm から変化しない。結論としては SLS ミセルはカチオンを吸着できるスペースが他の分子集合体に比べ大変大きく $Ru(bpy)_3^{2+}$ も MV^{2+} も比較的自由にそのスペース中を動く事ができるので，あたかも水溶液中で起こるのと同様の結果が得られたのであろうと予想される。

また PVSK や PMAS に吸着した $Ru(bpy)_3^{2+}$ は水溶液中の場合と発光スペクトルに変化がないから何もわからないが，NaDHP 媒体の場合は Fig. 8-6 に示す様な興味ある結果が得られた。NaDHP に吸着された $Ru(bpy)_3^{2+}$ の励起状態からの発光は極大波長が 630 nm であり，NaDHP への吸着が飽和になるまで MV^{2+} を添加するとこの 630 nm に極大値を持つ発光が消光される。(Fig. 8-6 (a)→(b)) 更に MV^{2+} を添加すると $Ru(bpy)_3^{2+}$ が水中へ放出される事により発光の回復が起こるが，その際水層での発光極大 610 nm を持つスペクトルへ変化してゆくのが観測される。(Fig. 8-6 (b)→(d)) そしてこれより高濃度の MV^{2+} を添加した場合は水中に存在するルテニウム錯体分子の発光消光がダイナミックな過程で起こり，この 610 nm 極大の発光が消光される。(Fig. 8-6 (d)→(f))

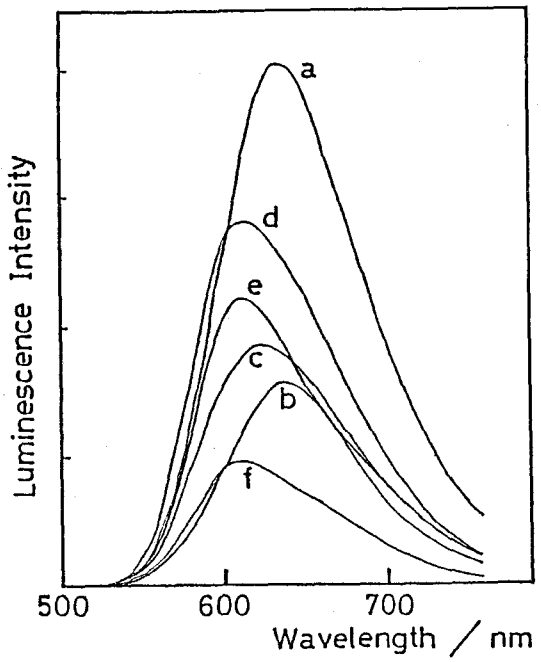


Fig. 5-6
Na-DHPを加えた水溶液中で得られる，$Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の MV^{2+} 添加による変化。
[Na-DHP] = 2.6×10^{-4} M
[MV^{2+}] : (a) 0
(b) 1.0×10^{-5}
(c) 6.1×10^{-5}
(d) 1.3×10^{-4}
(e) 5.4×10^{-3}
(f) 1.1×10^{-2} M

5.4 分子集合体中での $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の減衰曲線

Fig. 5-7に モードロック Nd^{3+}：YAGレーザーの第2高調波で励起して得られた，$Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の発光減衰曲線を示す。分子集合体には PVSK を用いた。(A), (B) はいずれも，添加 MV^{2+} のために PVSK 近傍から $Ru(bpy)_3^{2+}$ の一部が水中に放出された条件で得られたものであるが，(A) は PVSK 近傍より水中に多くの $Ru(bpy)_3^{2+}$ が存在し，逆に (B) はより多くの $Ru(bpy)_3^{2+}$ が PVSK 近傍に存在する事が MV^{2+} の濃度値からわかる。

発光の減衰曲線にみられる早い失活は PVSK 近傍に吸着された $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光が，同じく吸着された MV^{2+} によってなされる効率の良い消光に対応し，おそい成分は水中に存在する $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光の減衰に対応する。また (A) では発光のおそい減衰成分が多く，

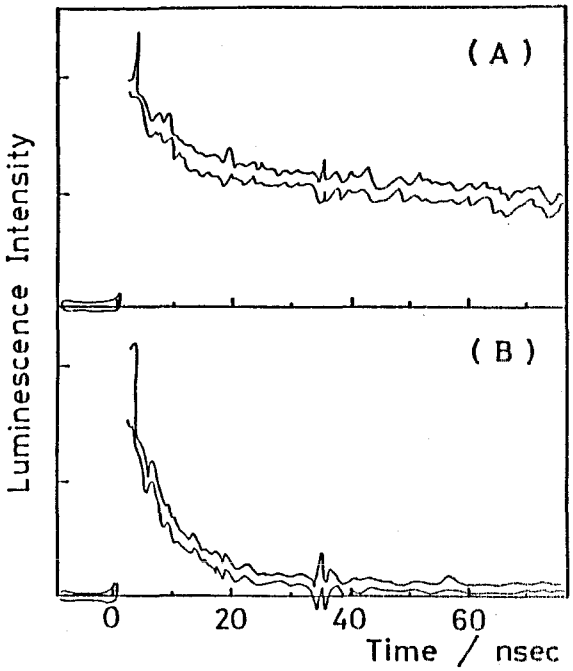


Fig. 8-17
PVSKを添加した水溶液中で得られた $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の減衰曲線
$[Ru(bpy)_3^{2+}] = 6 \times 10^{-5}$ M
$[PVSK] = 1.0 \times 10^{-2}$ M
(モノマーユニット)
$[MV^{2+}]$: (A) 4×10^{-3}
(B) 2×10^{-3} M

(B)でははやい成分の比率が高いのは，いずれもPVSKに吸着されている $Ru(bpy)_3^{2+}$ と水中へ放出されて存在する $Ru(bpy)_3^{2+}$ の量に依存しているとすれば，うまく理解できる。

また同様の $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の減衰曲線はアニオン性ベシクルNaDHPを媒体に用いた場合にも得る事ができた。

8-5 色素レーザーホトリシス結果

高分子電解質PVSKを0.01 M含む水溶液中での $Ru(bpy)_3^{2+}$ - MV^{2+} 系の色素レーザーホトリシスを行ない，分子集合体を加えない水溶液中の場合と比較した。得られた結果を表8-3にまとめた。尚いずれの場合も過渡吸収は，$Ru(bpy)_3^{2+}$ の励起状態から MV^{2+} へ電子移動して生じた

表8-3 Transient absorbance of MV^+ generated by a electron transfer from excited $Ru(bpy)_3^{2+}$ to MV^{2+}.

solvent	$[MV^{2+}]$ M	degree of quenching %	transient absorbance of MV^+ observed at 603 nm
H_2O	0.0015	22	0.064
"	0.007	66	0.177
"	0.012	78	0.216
H_2O with 0.01M PVSK	0.0015	98	0.026
"	0.007	71	0.076
"	0.012	80	0.150

$MV^{\cdot+}$ の特徴的なスペクトルであった。

この $MV^{\cdot+}$ 吸収スペクトルのピーク波長 603 nm の吸光度にもとずき，解離して生じたフリーの $MV^{\cdot+}$ の量を考察した。水溶液中の場合は，生じた $MV^{\cdot+}$ の濃度が $Ru(bpy)_3^{2+}$ 発光の消光パーセントに比例する事から，本論文第4章でも述べた様に収率 0.42 でラジカル解離し，生成した $MV^{\cdot+}$ を観測しているのがわかる。

一方 PVSK を 0.01 M 添加した場合，MV^{2+} 濃度が 0.0015 M の条件では発光の 98% が消光されているにもかかわらず，観測された $MV^{\cdot+}$ の量は大変少ない。これは電子移動により生じた $Ru(bpy)_3^{3+}$ と $MV^{\cdot+}$ はいずれも PVSK 近傍に存在する為に逆電子移動も同様に効率良く起こり，ラジカル解離がほとんど起こらない為と解釈できる。

また MV^{2+} 濃度が 0.012 M の場合，ほとんど全ての消光は PVSK 近傍ではなく水中で起こっている事が，8-2 節に示した Stern-Volmer プロットより予想できるが，$MV^{\cdot+}$ の過渡吸光度より判断すると，PVSK 添加した場

合は添加のない場合に比べてラジカル解離して生じた$MV^{+\cdot}$の量は約4分の3に減少している。この事から，アニオン性分子集合体近傍から水中へ放出されたカチオン種にも，分子集合体との相互作用がわずかに存在する事が示唆され興味深い。

8-6 PVSK添加系に於ける$Ru(bpy)_3^{2+}$消光の塩効果

PVSKを0.01M添加した水溶液中で得られる，$Ru(bpy)_3^{2+}$-MV^{2+}系のStern-Volmerプロットの塩効果を調べる実験を行なった。イオン強度の調整はNaClを用い，消光剤である$MVCl_2$とNaClのイオン強度の和が一定になる様な条件で発光の消光実験を行なった。イオン強度を4種類変化させた場合についての実験結果を表8-4に示す。この表からイオン強度が増加するに従い

表8-4 Change of $(I_0/I)_{peak}$ value and $[MV^{2+}]$ which gives $(I_0/I)_{peak}$ depending upon the ionic strength of solution.[a)]

ionic strength	$(I_0/I)_{peak}$	$[MV^{2+}]$ which gives $(I_0/I)_{peak}$ M
0.0045	40	0.0015
0.01	25	0.0013
0.023	9.5	0.0010
0.045	4.5	0.0009

a) in each measurement of $(I_0/I)_{peak}$, the ionic strength was kept constant by adjusting the NaCℓ concentration.

I_0/I 極大値が小さくなってゆき，また I_0/I 極大値を与える MV^{2+} 濃度もわずかに減少している事がわかる。

これらの結果から，添加した Na^+ はカチオン性であるからアニオン性 PVSK に吸着され，その事によって $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及び MV^{2+} の吸着を防げる働きをしている事が容易に考えられる。

まとめ

本論文の第3章から第5章までで得られた主な研究成果をまとめる。

○第3章

1. PMDA-ピレン系の様な強いCT錯体は極性溶媒中に於ても光イオン解離が起こらない。
2. 溶媒の極性が高くなる程 PMDA-ピレン系の励起CT状態の寿命は短くなる。
3. 以上の2点は，Energy gap law によって決定される励起CT状態から基底状態への失活の速度定数と，イオン解離の速度定数との相互の関係によって理解できる。

○第4章

1. 極性溶媒中における励起金属錯体-消光剤系のラジカル解離収率を測定してみると，収率は用いた金属錯体の種類ごとに異なった傾向を示す事がわかった。
2. 更に励起金属錯体と消光剤が電子移動相互作用して生じたラジカルペア（$M^{\pm}Q^{\mp}$）が基底状態へ失活する反応と競争してフリーなラジカルへ解離してゆく過程を直接測定する事ができた。

○第5章

極性有機溶媒中に於て，有機芳香族化合物の励起一重項状態を Ag^{+}, Tl^{+}, Pb^{2+} の様な閉殻重金属イオンで消光させた場合，消光のメカニズムは無けい光性錯体の形成とそれに続くはやい三重項の生成過程である。

○第6章

金属クラスター $Mo_6Cl_{14}^{2-}$ は複雑な構造を持っているが，その光励起状態から emission を発する。この発光を電子移動消光させた場合，消光反応における自由エネルギー変化 ΔG と消光速度定数 k_q との関係は有機芳香族化合物に於てみられるものと同じである。

○第7章

アセトニトリル溶媒中で，$Eu(fod)_3$ 錯体の励起状態を電子供与性消光剤と相互作用させると，エキサイプレックスを形成して失活する事がわかった。尚この系の様にエキサイプレックス発光を与える金属錯体の例は非常に少ない。

○第8章

1. アニオン性分子集合体（ミセル，ベシクル及び高分子電解質）は吸着できるカチオン分子の量に限りがあるため，この媒体中でカチオンである $Ru(bpy)_3^{2+}$ の発光を同じくカチオン性消光剤（MV^{2+}，Cu^{2+}）で消光させた場合，通常の溶媒中ではみられない特異な現象が観測された。
2. またその際，分子集合体には種類に応じて微妙な性質のちがいがある事がわかった。

参考文献

1) I.Fujita and H.Kobayashi, Ber. bunsenges. Phys. Chem., 76, 115 (1972).

2) G.A.Garbieri, Atti Acad. Nazl. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 4, 561 (1948).

3) J.N.Demas and G.A.Crosby, J. Am. Chem. Soc., 93, 2841 (1971).

4) F.P.Dwyer, N.A.Gibson and E.C.Gyarfas, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 84, 68 (1950).

5) D.G.Holah and J.P.Fackler,Jr., Inorg. Syn., 7, 26 (1965).

6) N.Serpone, M.A.Jamieson, M.S.Henry, M.Z.Hoffman, F.Bolletta and M.Maestri, J. Am. Chem. Soc., 101, 2907 (1979).

7) R.J.Watts, G.A.Crosby and J.L.Sansregret, Inorg. Chem., 11, 1474 (1972).

8) R.Ballardini, G.Varani, L.Moggi and V.Balzani, J. Am. Chem. Soc., 99, 6881 (1977).

9) R.Ballardini, G.Varani, L.Moggi, V.Balzani, K.R.Olson, F.Scandola and M.Z.Hoffman, J. Am. Chem. Soc.,97, 728 (1975).

10) J.C.Sheldon, J. Chem. Soc., 1960, 1007.

11) E.Tietze and O.Bayer, Ann., 540, 189 (1939).

12) H.Vollman, Ann., 531, 1 (1937).

13) T.Kunitake and Y.Okahata, Bull.Chem. Soc. Jpn., 51, 1877 (1978).

14) 増原宏，池田憲昭，宮坂博，又賀昇　分光研究 31, 19 (1982).

15) 八十島清吉　増原宏　又賀昇　後崎寅則，内田照雄，南茂夫　分光研究 30, 93 (1981).

16) R.S.Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811 (1952).

17) R.Foster "Organic Charge Transfer Complexes" Academic Press, London (1969).

18) J.Hinatu, F.Yoshida, H.Masuhara and N.Mataga, Chem. Phys. Letters, 59, 80 (1978).

19) 宮坂博　修士学位論文　大阪大学基礎工学部　1982年

20) J.Van Houten and R.J.Watts, J. Am. Chem. Soc., 98, 4853 (1976).

21) L.N.Weinberg and H.R.Weinberg, Chem. Rev., 68, 449 (1968).

22) M.E.Meover, Trans. Farad. Soc., 58, 2370 (1962).
23) H.Masuhara and N.Mataga, Acc. Chem. Res., 14, 312 (1981).
24) 桂木久往 修士学位論文 大阪大学基礎工学部 1985年
25) U.Steiner, G.Winter and H.E.A.Kramer, J. Phys. Chem., 81, 1104 (1977).
26) U.Steiner and G.Winter, Chem. Phys. Letters, 55, 364 (1978).
27) G.Winter, H.Shioyama and U.Steiner, Chem. Phys. Letters, 81, 547 (1981).
28) P.Iwa, U.E.Steiner, E.Vogelmann and H.E.A.Kramer, J. Phys. Chem., 86, 1277 (1982).
29) 例えば M.Graetzel, Acc. Chem. Res., 14, 376 (1981).
30) F.E.Lytle and D.M.Hercules, J. Am. Chem. Soc., 91, 253 (1969).
31) J.N.Demas and D.G.Taylor, Inorg. Chem., 18, 3177 (1979).
32) M.Wrighton and J.Markham, J. Phys. Chem., 77, 3042 (1973).
33) D.Rehm and A.Weller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73, 834 (1969).
34) R.Ballardini, G.Varani, M.T.Indelli, F.Scandola and V.Balzani, J. Am. Chem. Soc., 100, 7219 (1978).
35) E.Vogelmann, S.Schreiner, W.Rauscher and H.E.A.Kramer, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 101, 321 (1976).
36) N.Sutin and C.Creutz, Advances in Chemistry Series 168, 1 (1978).
37) U.Lachish, P.P.Infelta and M.Graetzel, Chem. Phys. Letters, 62, 317 (1979).
38) C.Creutz and N.Sutin, J. Am. Chem. Soc., 98, 6384 (1976).
39) J.H.Baxendale and M.Fiti, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 18, 1995 (1972).
40) P.A.Trudinger, Anal. Biochem., 36, 222 (1970).
41) J.R.Darwent and K.Kalyanasundaram, J. Chem. Soc., Farad. Trans. II, 77, 373 (1981).
42) v.Balzani et.al. Topics in Current Chemistry 75, 4 (1978).
43) J.N.Demas, E.W.Harris, C.M.Flynn,Jr. and D.Diemente, J. Am. Chem. Soc., 97, 3838 (1975).
44) C.R.Bock, J.A.Connor, A.R.Gutierrez, T.J.Meyer, D.G.Whitten, B.P.Sullivan and J.K.Nagle, J. Am. Chem. Soc., 101, 4815 (1979).

45) N.E.T-Takvoryan, R.E.Hemingway and A.J.Bard, J. Am. Chem. Soc., 95, 6582 (1973).
46) T.Matsumura-Inoue and T.Tominaga-Morimoto, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 93, 127 (1978).
47) Gmelin Ir Erg.-Bd.2 p-93.
48) F.Bolletta, M.Maestri, L.Moggi and V.Balzani, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1975, 901.
49) 柏木久往　卒業論文　大阪大学基礎工学部　1983年
50) K.Kalyanasundaram and M.Neumann-Spallart, Chem. Phys. Letters, 88, 7 (1982).
51) T.Ohno and S.Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1528 (1984).
52) K.Miedlar and P.K.Das, J. Am. Chem. Soc., 104, 7462 (1982).
53) M.A.Hoselton, C-T.Lin, H.A.Schwarz and N.Sutin, J. Am. Chem. Soc., 100, 2383 (1978).
54) T.Hino, H.Akazawa, H.Masuhara and N.Mataga, J. Phys. Chem., 80, 33 (1976).
55) T.Ohno and N.N.Lichtin, J. Phys. Chem., 86, 354 (1982).
56) L.K.Patterson and S.J.Rzad, Chem. Phys. Letters, 31, 254 (1975).
57) A.W.Varnes, R.B.Dodson and E.L.Wehry, J. Am. Chem. Soc., 94, 946 (1972).
58) R.W.Ricci and K.B.Kilichowski, J. Phys. Chem., 78, 1953 (1974).
59) T.Saito, S.Yasoshima, H.Masuhara and N.Mataga, Chem. Phys. Letters, 59, 193 (1978).
60) Y.Nosaka, A.Kira and M.Imamura, J. Phys. Chem., 85, 1353 (1981).
61) T.Nakamura, A.Kira and M.Imamura, J. Phys. Chem., 86, 3359 (1982).
62) R.S.Mulliken and W.B.Person, Molecular Complexes : A Lecture and Reprint Volume, Wiley-Interscience New York 1969.
63) A.R.Watkins, J. Phys. Chem., 77, 1207 (1973).
64) A.R.Watkins, J. Phys. Chem., 78, 1885 (1974).
65) A.R.Watkins, J. Phys. Chem., 78, 2555 (1974).
66) A.W.Maverick, J.S.Najdzionek, D.MacKenzie, D.G.Nocera and H.B.Gray, J. Am. Chem. Soc., 105, 1878 (1983).

67) F.A.Cotton and G.G.Stanley, Chem. Phys. Letters, 58, 450 (1978).

68) D.G.Nocera and H.B.Gray, J. Am. Chem. Soc., 106, 824 (1984).

69) H.Okumura, T.Taga, K.Osaki and I.Tsujikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 307 (1982).

70) R.Ballardini, G.Varani, L.Moggi and V.Balzani, J. Am. Chem. Soc., 96, 7123 (1974).

71) 田中富士雄, 山下茂 日本化学会第47春年会 2R41 (1983).

72) D.Levy, R.Leisfeld and D.Avnir, Chem. Phys. Letters, 109, 593 (1984).

73) T.K.Foreman, W.M.Sobol and D.G.Whitten, J. Am. Chem. Soc., 103, 5333 (1981).

74) J.B.S.Bonilha, T.K.Foreman and D.G.Whitten, J. Am. Chem. Soc., 104, 4215 (1982).

75) D.Meisel and M.S.Matheson, J. Am. Chem. Soc., 99, 6577 (1977).

参考論文

- Electron Transfer Quenching of Dye Triplets by NO_2^- and N_3^-. A Spin-Orbit Coupling Effect on the Radical Yield.
  Chem. Phys. Letters 81 (1981) 547.

- Laser Photochemistry of Polymers Having 1,2-trans-Dicarbazolylcyclobutane Groups in Solution.
  Macromolecules 14 (1981) 1738.

- Radical Yield in Electron Transfer Quenching of the Excited tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) Complex.
  Chem. Phys. Letters 88 (1982) 161.

- Fluorescence Quenching Mechanism of Aromatic Hydrocarbon by Closed-Shell Heavy Metal Ion in Aqueous and Organic Solutions.
  J. Phys. Chem. 88 (1984) 5868.

- Comparative Studies of Anionic Molecular Assemblies as Mediums for Electron Transfer Quenching of Excited $Ru(bpy)_3^{2+}$ by Cationic Quenchers.
  Bull. Chem. Soc. Jpn. in press.

謝辞

本研究を行なうにあたって終始暖かい御指導をいただきました又賀昇教授に深く感謝いたします。

日々の実験において常に助言して下さった京都工芸繊維大学増原宏教授に深く感謝します。

試料をいただきました大阪大学理学部古江正興博士，東京工業大学資源研田附重夫教授，大阪大学基礎工学部斎藤太郎教授・西田雅一氏，大阪大学工学部野上隆博士にお礼を申し上げます。

また各種測定でいろいろ便宜をはかって下さった，大阪大学教養部大野健博士，京都大学理学部志田忠正教授にお礼を申し上げます。

標準酸化還元電位についていろいろ教えていただきました坪村宏教授に感謝します。

共同研究者として一緒に実験して下さった柏木久往，高見明宏の各氏に心から感謝します。

最後ではありますが，日々の実験においていろいろとお世話になりました又賀研究室の皆様にお礼を申し上げます。

1985年　2月

塩山　洋