

Title	励起電化移動錯体系に関する二、三の問題
Author(s)	又賀, 昇
Citation	大阪大学低温センターだより. 12 P.3-P.5
Issue Date	1975-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/12902
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

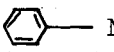
励起電荷移動錯体系に関する二、三の問題

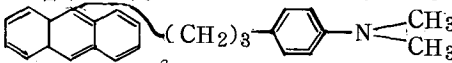
基礎工学部 又 賀 昇 (豊中 2287)

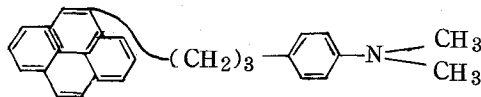
芳香族分子の蛍光が、他の分子との相互作用によって消えてしまう現象は蛍光の消光現象と呼ばれ、非常に古くから研究されてきた現象である。相互作用にはいろいろあるが、励起分子と消光分子の間の電子移動によるものは、最も重要な機構の一つである。分子間電子移動による蛍光の消光機構というのは、1930年頃から提出されているものであるが、今でもその機構について、完全に理解されたとは決して言えない。大雑把に言うと、この機構は(A^* を励起分子、 Q を消光分子として)、

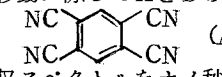

$A^* + Q \rightarrow A^- + Q^+$ あるいは $A^+ + Q^-$ 、のように一時的に電子が一周移動したイオンラジカルの状態になり、これはもうもとの $A^* + Q$ の状態へかわることはできなくなり($A^- + Q^+$ または $A^+ + Q^-$ の方がエネルギー的に低いため)、電子が逆にかえるときには基底状態 $A + Q$ になって、結局励起エネルギーは、各成分の振動エネルギー、そして最終的には溶媒の熱エネルギーに変換されてしまうというわけである。溶媒が大きな誘電率を持った極性溶媒の場合にはイオンは溶媒和されてばらばらになってしまい、それがブラウン運動している間にあらためて \oplus イオンと \ominus イオンが出合ったときに電子がもとへかかって基底状態になる。しかし、溶媒の極性がそんなに大きくなければ \oplus イオンと \ominus イオンの間には大きなクーロン引力が働くから、ばらばらにはなれないだろう。そのときには一体どうなるのだろうか？ 恐らく、非常に大きな双極子モーメントを持った分子含合体あるいは分子化合物($A^- \cdot Q^+$)または($A^+ \cdot Q^-$)の状態が出現するだろう。実際にそういうものは知られていて、エクサイプレックス(exciplex)と呼ばれている。これは、励起状態でだけ存在する分子化合物ということを表すためにつけた特別の名前である。¹⁾しかし一方また、基底状態で弱い電荷移動錯体を形成しているある種の系(成分の電子受容体Aと電子供与体Dの間の電荷の移動は極めて小さい)を励起すると、同様に非常に大きな双極子モーメントを持った状態($A^- D^+$)になることが知られている。このようなことが直接実験的に確かめられたのは比較的最近のことで、レーザーフラッシュ分光によって数ナノ秒~100ナノ秒(1ナノ秒=10⁻⁹秒)程度の寿命の励起状態の吸収スペクトルが測定できるようになってからである。¹⁾

このようなエクサイプレックスや励起錯体は、光化学反応、光生物反応初期過程を明らかにする上で、基礎的で重要なもので大変興味を持たれ、研究されている。

これらに関連して、(i)エクサイプレックス系での電荷移動ないしエクサイプレックスの生成過程にはどの程度の時間を要するのか、またその際にAとDのある特定の相対配置は必要なかどうかという問題を考えてみる。最近のピコ秒レーザーパルス(1ピコ秒=10⁻¹²秒)を用いた実験によるとアントラセン(A)とジエチルアニリン(, D)の系では、 $A^* + D \xrightarrow{kcT} (A^- \dots D^+)$ の反応速度定数は $kcT \sim 10^{11} M^{-1} s^{-1}$ 程度で、 A^* とDの間の平均距離が8Åの所まで

接近すると電子が移動できるという結果が得られている。²⁾ただしその移動のためにはA*とDが適当な向きをとることが必要で、そのために若干の時間(〜10ピコ秒)を要する。ところが、同様な二つのグループをメチレン鎖でつないだ、は、分子内でエキサイプレックスを形成するが、AとDの間の距離は4Å程度なので、その生成過程は極めて速いと思われるので、n-ヘキサン溶液中で測定すると900ピコ秒もかかることが分った。³⁾これは、エキサイプレックス状態生成にはAとDがある決まった配置をとることが必要であり、そのための再配置向過程にはメチレン鎖のまわりの内部廻転を含むが、この分子内廻転のbarrierが3〜4 kcal/mol程度あるため、このようにおそくなるものと考えられる。さらに、



の分子内エキサイプレックスの生成過程は、やや粘性の高いデカリン中では8ナノ秒という長い時間を要することが分った。⁴⁾これは、メチレン鎖のまわりの分子内廻転のbarrierのみならず、A*とDの運動自体に対する溶媒の粘性の効果を示している。若干温度を下げるとこの過程はさらにおそくなり、−10℃で25ナノ秒、−50℃では58ナノ秒になる。ところが、常温でデカリンよりも粘性の大きいブタノールやペンタノール中では、生成過程は2ナノ秒以下であることが分った。ブタノールやペンタノールのような極性溶媒中ではA-(CH₂)₃-DのAとDとはある程度はなれていても電子は移動することが可能であり、極性溶媒中のエキサイプレックスは無極性溶媒中よりもルーズな構造を持っていることを示唆しているように思える。⁴⁾同様の結論はエキサイプレックスの吸収スペクトルをナノ秒レーザーフラッシュ分光法で測定した結果からも言える。すなわち、吸収スペクトルは溶媒の極性が増大する程ビレン負イオンラジカルとジメチルアニリン正イオンラジカルの吸収スペクトルの重ね合せに非常に似て来て、よりルーズな構造であるためイオンラジカル間の電子の非局在化相互作用が少いことを示している。⁴⁾恐らく極性溶媒中では溶媒の配向による安定化により電子移動状態のエネルギーが低下し、若干はなれているところでも電子移動は可能になるのであろう。(ii)電荷移動に際してAとDの相対な配向が問題となる例として、基底状態でも弱い分子錯体を形成している  (A)と  (D)の系の場合をあげる。この錯体の最低励起一重項(S₁)状態の吸収スペクトルをナノ秒レーザーフラッシュ分光法で測定すると成分のイオンラジカルA⁻, D⁺のそれによく似ているから、S₁状態は(A⁻D⁺)の構造と考えられる。⁵⁾量子化学的計算によると、S₁状態がそのようなイオン対構造であるためには、AとDのベンゼン面が互に完全に重なり合って平行な配置でなければならない。⁶⁾ところが、同様な量子化学的計算によると、基底状態ではベンゼン面が完全に重なり合わないで、若干ずれた配置の方が安定である。このことは計算だけではなく、いくつかの錯体の結晶のX線回折の結果からもみとめられている所である。Franck-Condonの原理によって光吸収の間には錯体の立体配置は変化できないので、励起直後の状態では基底状態と同じずれた配置であり、励起状態の寿命の間に、重なった配置〜構造変化が起ることを示している。上に述べた分子内エキサイプレックス系のメチレン鎖のまわりの内部廻転をとまなり構造変化の場合と異なり、この錯体の場合の構造変化は極めて速く、ピコ秒レーザーフラッシュ分光法によるS₁状態の吸収スペクトル測定(常温)でもナノ秒レーザーによる結果と同じで

ある。さらに、構造変化の反応過程をおそくするために、この錯体をプラスチック中に閉じ込め、しかも77 K、さらに4.2 Kにしてナノ秒レーザーフラッシュ分光法で測定を行っても同様の結果が得られており、⁷⁾ 構造変化は起った後であることを示している。従って、この過程に対する barrier は極めて低いものと考えられる。

-
- 1) 例えば、又賀昇, “光化学序説”, 共立出版(1975)。
 - 2) T.J. Chuang and K.B. Eisenthal, *J. Chem. Phys.*, 2213 (1975)。
 - 3) T.J. Chuang, R.J. Cox, and K.B. Eisenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6828 (1974)。
 - 4) N. Mataga, T. Okada, H. Masuhara, N. Nakashima, Y. Sakata, and S. Misumi. *Proc. International Conf. on Luminescence (J. Luminescence)*, in press.
 - 5) H. Masuhara and N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 608 (1970); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 43 (1972)。
 - 6) H. Masuhara and N. Mataga, *Z. Phy. Chem. N. F.*, 80, 113 (1972)。
 - 7) H. Masuhara and N. Mataga, *Chem. Phys. Lett.*, 22, 305 (1973)。