

キノン類の剛体中の発光スペクトルの温度依存性

(広島大院・総合科学) ○橋本 龍宗, 伊藤 隆夫

【緒言】キノン類は染料などに含まれる機能性分子で、ビタミンK₁、K₃がキノン類に属しており生物系においても重要な役割を持つ興味深い分子である。これまで液相、気相、極低温マトリックスと様々な条件でキノン類の分光学的研究が多数行われてきた¹⁾。しかし、剛体中での発光スペクトルの温度依存性は報告されていない。

この研究ではキノン類の中でパラベンゾキノン(*p*-BQ)と9,10-アントラキノン(9,10-AQ)の*p*-ジクロロベンゼン中での発光特性の温度依存性を調べた。キノン類には二つのC=O基があることから、一般に二つの³(n, π*)状態を持っており、これら二つの³(n, π*)状態は近接していると考えられる。*p*-BQでは温度上昇と共にT₁(n, π*)とT₂(n, π*)からのリン光とS₁(n, π*)からの発光が逐次的に出現することが分かった。9,10-AQではT₁(n, π*)からのリン光が観測された。これらのキノン類の固相マトリックス中における電子緩和過程を明らかにした。

【実験】*p*-BQと9,10-AQは再結晶した。発光と励起スペクトルの測定は波高分別器をとおした光子積算法によるSpex Fluorolog-3を用いた。剛体中での励起スペクトルは溶液中の吸収スペクトルとほぼ一致していることを確認した。測定したスペクトルは全て検知器の感度および光源強度に関して補正した。

【結果と考察】Fig. 1に種々の温度で測定した*p*-BQの発光スペクトルを示す。温度-196°Cでは主にT₁(n, π*)からのリン光が観測され、18350cm⁻¹を零点とする約1650cm⁻¹間隔のC=O伸縮振動モードが出現する。また、温度が上昇するにつれボルツマン分布が変化し、T₁(n, π*)からのリン光以外に短波長側にT₂(n, π*)からのリン光とS₁(n, π*)からの蛍光が逐次的に出現した。T₂(n, π*)からのリン光もT₁(n, π*)からのリン光と同様にC=O伸縮振動モードが出現している。これらの発光の寿命はいずれも1 msec以下である。*p*-BQのT₁リン光の絶対強度は温度上昇とともに減少したが、T₂リン光のそれは始め上昇し、約-40°Cで極大値を示した。

Fig. 2の(a)に発光の実測スペクトル、(b)にガウス関数の和で再現したスペクトルを示す。ガウス関数は $I(\nu) = I_0(\nu_0) \times \exp[-(\nu-\nu_0)^2/\sigma^2]$ と仮定した。ここで

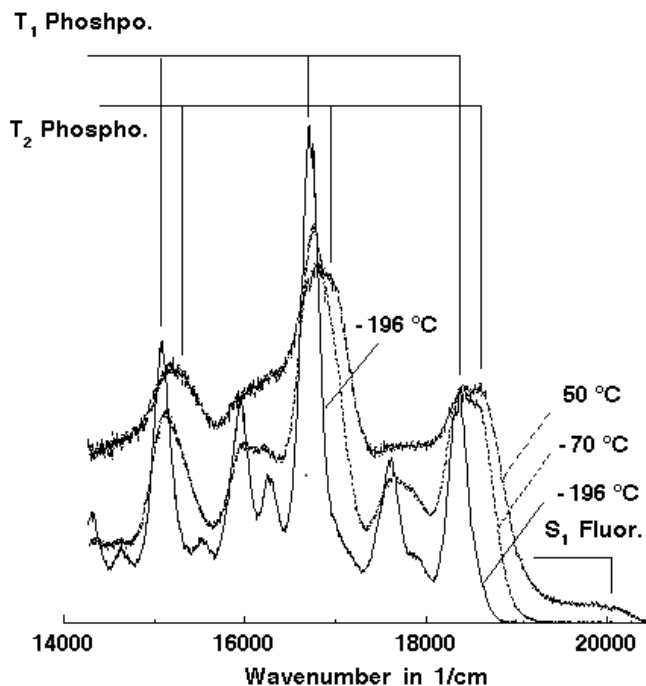


Fig. 1 *p*-BQの種々の温度における補正した発光スペクトル

$I(\nu)$ は波数 ν の時の強度で、 ν_0 はガウス関数の中央の波数、 $I_0(\nu_0)$ はガウス関数の中央の強度、 σ は幅である。再現したスペクトルから $T_1(n, \pi^*)$ と $T_2(n, \pi^*)$ リン光 $S_1(n, \pi^*)$ 蛍光の相対強度とオリジンバンドの位置を決定した。熱平衡状態にある二つの電子状態 1 と 2 のエネルギー差を ΔE とすると、二つの発光の量子収率の比には $\Phi_2/\Phi_1 = k_2 \exp[-\Delta E/k_B T]/k_1$ という関係が近似的に成り立つ²⁾。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 k_1 と k_2 はそれぞれ状態 1 と 2 の輻射速度定数である。この関係から求めた ΔE の値は T_1-T_2 に関しては $200 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ 、 S_1-T_2 に関しては $1250 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ であり、それぞれ分光学的に求めた値 250 cm^{-1} と 1450 cm^{-1} に良く一致する。*p*-BQは3つの状態から同時に発光が観測される特異な分子の一つであると考えられる。

Fig. 3に9,10-AQの発光スペクトルを示す。9,10-AQのリン光の絶対強度は温度上昇とともに単調に減少した。 -196°C での発光寿命は0.14secである。9,10-AQでは $T_1(n, \pi^*)$ からのリン光の報告があるが、本研究では $T_1(\pi, \pi^*)$ からのリン光が観測された。これは *p*-ジクロロベンゼンのマトリックスの効果により一重項の (π, π^*) 状態が赤方移動し、それに伴い最低励起三重項状態が $^3(n, \pi^*)$ から $^3(\pi, \pi^*)$ 状態に変わったためと考えられる。

- 【参考文献】 1) T. Itoh, *Chem. Rev.*, **95**, (1995) 2351
 2) T. Itoh, *Spectrochim. Acta A* **50**, (1989) 171
 3) T. Itoh, *J. Lumin.*, **109** (2004) 221.

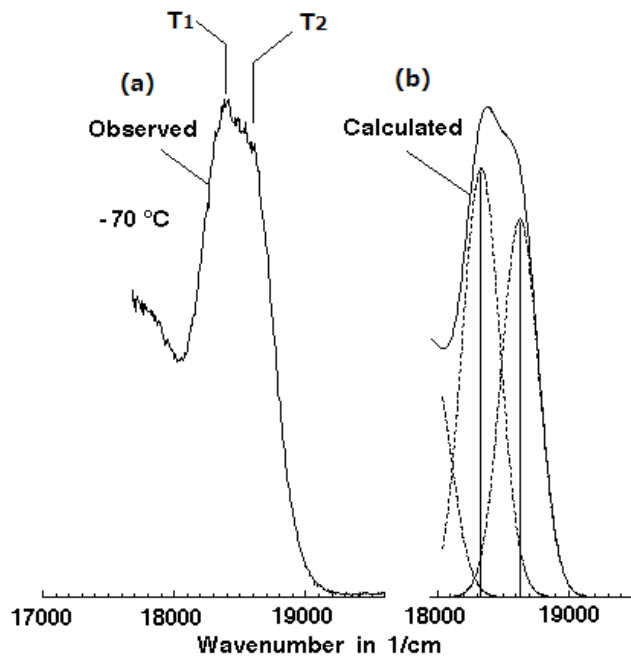


Fig. 2 *p*-BQの -70°C での補正した発光スペクトル
 (a) 実測スペクトル (b) 再現したスペクトル

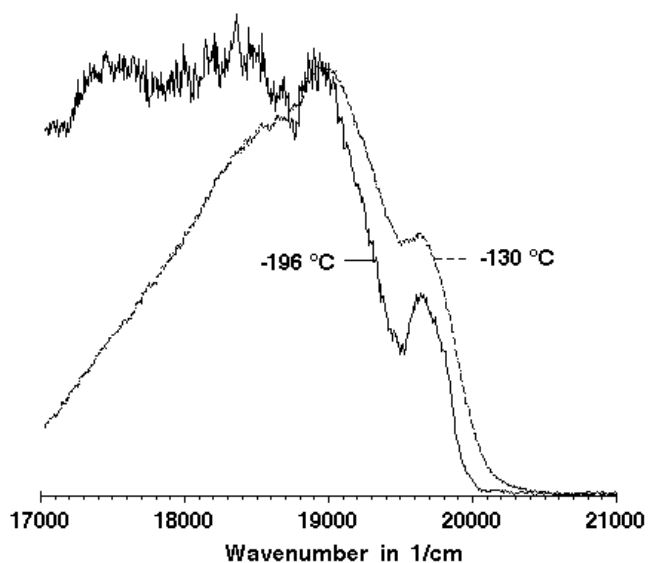


Fig. 3 9,10-AQの種々の温度での補正した発光スペクトル