

4P002

気相 1,3-ジアザアズレン類における電子状態エネルギー差による発光メカニズムの変化

(¹日大院工 ²日大工) ○大越 雄太¹, 沼田 靖², 安並 正文², 鈴鹿 敢², 奥山 克彦²

[序論]アズレンは Kasha 則に反し最低励起一重項状態 (S_1) から発光せず、第二励起一重項状態 (S_2) から発光する分子である。しかし、1,3 位の炭素を窒素に置換した 1,3-ジアザアズレン (図 1a) は極低温マトリックス中で S_1 蛍光を発することが報告されている¹⁾。我々は、溶媒との相互作用のない気相の電子スペクトルの測定を試みることで最終的にジアザアズレン類の発光メカニズムを明らかにすることを目的に研究を進めてきた。その第一段階として入手可能であった 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン (図 1b) の気相での測定を行い、 S_1 蛍光および S_2 蛍光を観測した。その結果、 S_2 蛍光に対する S_1 蛍光の強度比 (S_2/S_1) は高エネルギー励起になるにつれて増加することを見出した²⁾。そこで、本研究では新たに合成に成功した 1,3-ジアザアズレンの気相における電子スペクトルを測定した。その結果、 S_2 蛍光の強度が S_1 蛍光に比べて非常に大きいスペクトルが得られ、アズレンに似た発光であった。これらの結果からジアザアズレン類の発光メカニズムについて議論する。

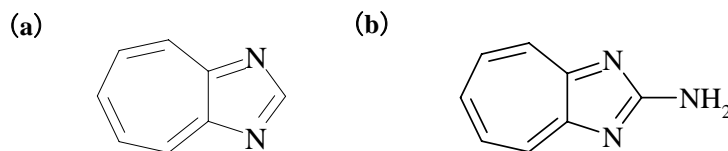


図 1 (a) 1,3-ジアザアズレンと (b) 2-アミノ-1,3-ジアザアズレン

[実験]1,3-ジアザアズレンと 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンは、文献に従い合成した³⁾。合成した試料は再結晶させた後、真空昇華法を用い精製した。精製した少量の試料を石英製のセルに入れ、脱気した後封じ切りした。セルを真鍮製の容器に入れ、バンドヒーター (坂口電熱製 BH3430) を用いて加熱し、試料を気化させた。吸収スペクトルは紫外可視吸光度計 (SHIMADZU 製 UV-2450) を用い、蛍光スペクトルは蛍光光度計 (JASCO 製 FP-6500) を用い測定した。

[結果と考察] 図 2 に 1,3-ジアザアズレンの気相での吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。吸収スペクトルから S_1 状態、 S_2 状態、 S_3 状態のオリジンがそれぞれ 22000 cm^{-1} 、 32000 cm^{-1} 、 40000 cm^{-1} に観測できた。 S_1 状態を励起して得た蛍光スペクトルは 21000 cm^{-1} に極大をもち、振動構造が見られた。これは $S_1 \rightarrow S_0$ 蛍光と帰属される。 S_2 オリジンを励起して得た蛍光スペクトルには 30000 cm^{-1} に極大を持つ $S_2 \rightarrow S_0$ 蛍光と帰属される蛍光が主に観測され、 $S_1 \rightarrow S_0$ 蛍光はほとんど現れなかった。気相でこのような S_2 蛍光が S_1 蛍光に比べて強く観測されるのは非常に稀な現象である。 S_2 状態を励起したとき、 S_2 蛍光が現れるプロセスは二つある。ひとつは S_2 状態 (S_2^*) から直接発光する場合 (図 3a)

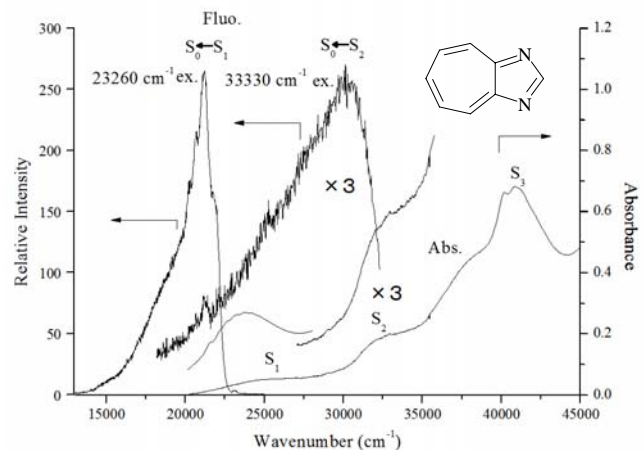


図 2 気相 1,3-ジアザアズレンの電子スペクトル

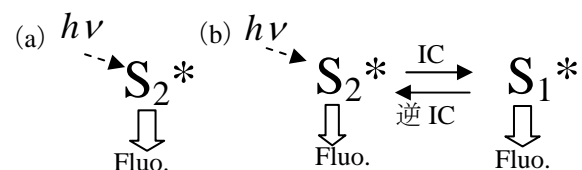


図 3 S_2 蛍光プロセス (a) 直接 (b) 逆内部転換

であり、もうひとつは、 S_2 状態から S_1 状態へ内部転換で生成した S_1 状態 (S_1^*) が逆内部転換の反応で再び S_2 状態に戻り、発光する場合 (図 3b) である。逆内部転換は気相ピレンで観測されている⁴⁾。ピレンでは励起エネルギーを高くすると S_2 蛍光に対する S_1 蛍光の強度比 (S_2/S_1) が増大している。そこで、1,3-ジアザアズレンにおいて 1000 cm^{-1} 毎に S_2 電子状態間で蛍光スペクトル (図 4b、c、d) を測定した。励起エネルギーは、 S_1 状態の 23000 cm^{-1} 、 S_2 状態の 33000 cm^{-1} 、 34000 cm^{-1} 、 35000 cm^{-1} で行った。その結果、励起エネルギーが高エネルギー側になるにつれて S_2 蛍光の強度が減少していった。この関係をより詳細に表すために S_2/S_1 と励起エネルギーとの関係を図 5 に示す。比較のために 2-アミノ-1,3-ジアザアズレンの結果も載せている。まず、1,3-ジアザアズレンの結果を見ると S_2 振動過剰エネルギー 1000 cm^{-1} で励起した場合、 S_2/S_1 は約 11.5 とかなり大きい。この値は励起エネルギーが大きくなるにつれて減少し、 S_2 振動過剰エネルギーで 3000 cm^{-1} の場合、約 8 になった。一方、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンでは励起エネルギーの増加に伴い、 S_2/S_1 は増加している。

この発光メカニズムの違いをエネルギーダイアグラム (図 6) で考察した。Kasha 則に従う一般的な分子では、 S_1 状態と S_2 状態のエネルギーギャップが S_1 状態と S_0 状態とのエネルギーギャップより小さくなり、内部転換過程に差が生じ、分子が S_1 状態にとどまりそこから発光する。しかし 1,3-ジアザアズレンのように S_1 状態と S_2 状態のエネルギーギャップが大きい場合、 S_2 状態から S_1 状態への内部転換は効率が悪く、 S_2 状態にとどまるため S_2 蛍光が強く観測された。一方、2-アミノ-1,3-ジアザアズレンでは励起エネルギーの増加に伴い S_2/S_1 は増加しているの

ので、 S_2 状態から内部転換によって生成した S_1 状態からの逆内部転換が起こっていると考えられる。さらなる証拠を得るためには不活性な気体を混合して衝突が十分に起こるような条件で蛍光スペクトルを測定し励起エネルギーに対して S_2/S_1 がどのように変化するか調べる必要がある。この結果は、当日報告する予定である。

- [参考文献] 1) G. J. Small and F. P. Burke, *J. Chem. Phys.*, 66, 5, (1977)
 2) 大越ら 第 4 回分子科学討論会 2010 1P006
 3) T. Nozoe, T. Mukai, I. Murata *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3352 (1954)
 4) Baba et al., *J. Chem. Phys.*, 55, 5, (1971)

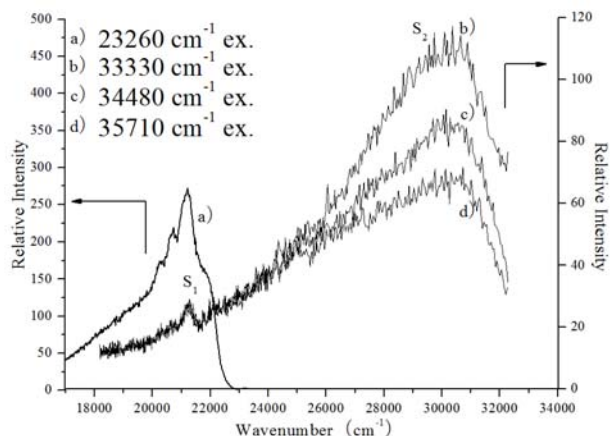


図 4 蛍光スペクトルの励起エネルギー依存性

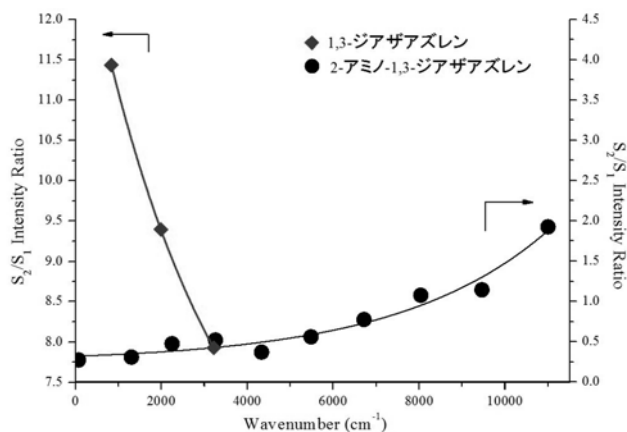


図 5 振動過剰エネルギーと蛍光強度比 (S_2/S_1)

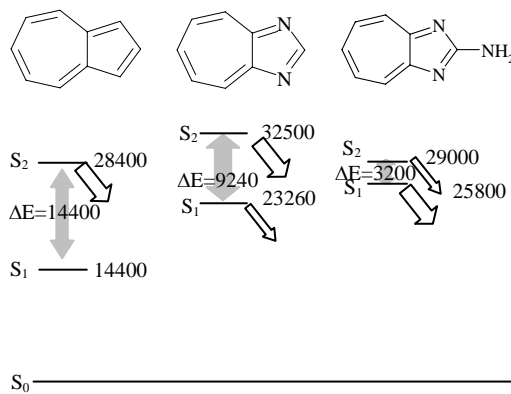


図 6 エネルギーダイアグラム