

アルキルナフチルスルフィドの 励起状態緩和過程の研究

(群馬大・工) 山路 稔・高橋 香織・竹平 和幸・飛田 成史

【序】ベンゼン、ナフタレン等の基本的な芳香族化合物は溶液中光励起により最低励起一重項状態(S_1)を生成し、蛍光、内部変換および三重項への項間交差過程により失活することは良く知られている。 S_1 状態が主にこれら 3 つのどの失活過程により失活するかを明らかにすることは、それらの過程が分子のどのような特徴に影響されているかを知る上で重要である。ナフタレンの S_1 状態からの失活過程は蛍光過程と項間交差が主な失活過程であり、内部変換はほとんど他の二つの過程と競合しないことが知られている (Ermolaev 則)。しかし、置換基の影響によりこの競合関係が変わることが考えられる。

本研究では、ナフタレンにアルキルチイル基($RS\cdot R = Me, Et$)を導入した、アルキルナフチルスルフィド (ANS) の S_1 状態の緩和過程がほとんど項間交差に支配されることを見だし、その機構について明らかにすることを目的とした。

【実験】ANS は全て合成し、再結晶法により精製した。溶媒は蒸留により生成した。吸収、蛍光スペクトルはそれぞれ、JASCO U-best 50 と Hitachi F-4010 で測定した。蛍光寿命は Edinburgh FL-900 も用いて単一光子計測法で測定し、deconvolution 解析により決定した。いずれの化合物の蛍光の励起スペクトルも吸収スペクトルに一致した。蛍光収率決定の際の標準物質として、1-メトキシナフタレンのアセトニトリル-水 (4 : 1 v/v) 混合溶媒中の値 (0.36[1]) を用いた。

【結果】図 1 に 1 - および 2 - ナフチルアルキル (Me:メチル、Et:エチル) スルフィドおよび 1-および 2-メトキシナフタレンの 295 K におけるシクロヘキサン(CH)中の吸収および蛍光スペクトル、および 77 K における MP(メチルシクロヘキサン:イソペンタン 3:1 v/v)中のリン光スペクトルを示す。発光の励起スペクトルはすべての化合物においてその吸収スペクトルと一致した。

2 - ナフチル体の 320 nm および 280 nm 付近の吸収帯は、それぞれ 1L_b と 1L_a 状態への電子遷移によるものである。一方、1-NpOMe の吸収では二つの吸収帯の区別はつくが、スルフィドでは 1L_b と 1L_a のエネルギー準位が接近していることがわかる。また、すべての化合物から 500 nm 付近にリン光が観測された。リン光の 0-0 バンドから三重項エネルギーの値(E_T)を決定した。蛍光の量子収率 (Φ_f)と寿命(τ_f)、および時間分解熱レンズ測定により決定した項間交差の量子収率(Φ_{isc})を表 1 に示す。内部変換の量子収率(Φ_{ic})は式(1)を用いて計算した。

$$\Phi_f + \Phi_{isc} + \Phi_{ic} = 1 \quad (1)$$

蛍光、項間交差、および内部変換の速度定数 (k_f, k_{isc}, k_{ic}) はそれぞれの過程の量子

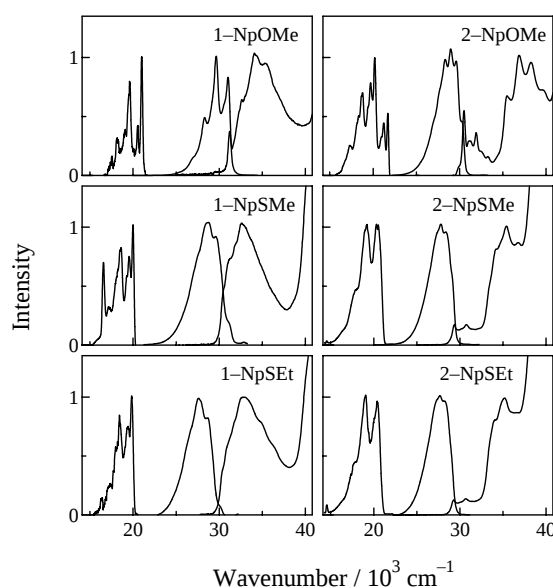


図 1

収率とケイ光寿命を用いて式(2)により得た。

$$k_i = \Phi_i \tau_i^{-1} \quad (i = f, \text{isc}, \text{ic}) \quad (2)$$

ANS のケイ光スペクトルは、溶媒の極性の増加に伴い、長波長域へシフトした。溶媒の極性のパラメータ $F(\epsilon_r, n)$ (式(3)) とそれぞれの化合物で観測された Stokes シフト値 $\Delta\nu$ のプロットを図 2 に示す。

$$F(\epsilon_r, n) = 2(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)^{-1} - 2(n^2 - 1)(2n^2 + 1)^{-1} \quad (3)$$

ϵ_r は溶媒の誘電率、 n は溶媒の屈折率である。

いずれのプロットも直線関係を示す。

Lippert-Mataga の式(式(4))に基づき ANS の基底状態と励起状態の双極子モーメントの差が 3.5 ~ 5D と決定され、ANS の S_1 状態は電荷移動(CT)性を持つことがわかった。

$$\Delta\nu = (\mu_e - \mu_g)^2 (hca^3)^{-1} + \text{constant} \quad (4)$$

ここで μ_e と μ_g はそれぞれ励起状態と基底状態における双極子モーメント、 h は Planck 定数、 a は溶質による有効空洞半径、 c は光速を表す。

【考察】ANS の項間交差の量子収率は NpOMe

やナフタレンの値(0.79[2])と比べて大きく、ほとんど 1 であり、ANS の S_1 状態の失活過程は項間交差が支配していることが明らかになった。また、ANS の項間交差速度は NpOMe の値より 10 ~ 100 倍大きい。項間交差速度の増加は単純に置換基の原子が酸素からイオウに変わった際の重原子効果だけでは説明できない。基底状態および S_1 状態での酸素およびイオウ原子上の正電荷密度を PM3 法により計算すると ANS の S_1 状態ではイオウ原子上の電荷が減少している結果が得られた。これは S_1 状態ではイオウ原子からナフタレン環の π 電子系への分子内電荷移動が起きていることを示す。スピン多重度の異なる励起状態間でどちらかが CT 性を有すると、その間の項間交差速度が増加することが知られている[3-5]。ANS の大きな項間交差速度は S_1 状態における電荷移動性により誘起されていることが明らかになった。

[1] H. Shizuka and S. Tobita, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1980) 6919.

[2] T. Suzuki, Y. Kajii, K. Shibuya and K. Obi, *Chem. Phys.*, 161 (1992) 447.

[3] S. Iwata, J. Tanaka and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2203.

[4] C.R. Goldschmit, R. Potashnik and M. Ottolenghi, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1025.

[5] B.T. Lim, S. Okajima, A.K. Chandra and E.C. Lim, *Chem. Phys. Lett.*, 79 (1981) 22.

表 1 Photophysical parameters for 1- and 2-NpOMe and 1- and 2-NpSR in degassed CH at 295 K.

Sample	τ_f / ns	Φ_f	Φ_{isc}	Φ_{ic}	k_f^a	k_{isc}^a	k_{ic}^a	$E_T^{b,c}$
1-NpOMe	24	0.32	0.678	~ 0	1.3	2.8	$< 10^{-2}$	60.2
2-NpOMe	13	0.31	0.591	0.10	2.4	4.5	0.77	62.1
1-NpSMe	0.36	0.015	0.993	~ 0	4.2	275	$< 10^{-2}$	57.3
1-NpSEt	0.29	0.014	0.972	~ 0	4.8	340	$< 10^{-2}$	56.8
2-NpSMe	2.0	0.020	0.980	~ 0	1.0	49	$< 10^{-2}$	58.7
2-NpSEt	1.3	0.020	0.980	~ 0	1.6	77	$< 10^{-2}$	58.5

a) In 10^7 s^{-1} . b) In kcal mol^{-1} . c) In MP at 77 K.

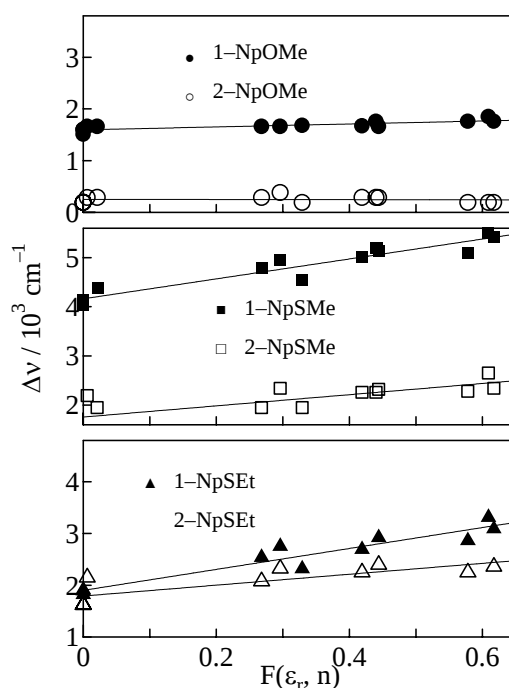


図 2