

2P111 電荷移動に起因する化学発光の励起過程に関する理論的研究

(阪大院理) ○磯部寛, 鷹野優, 奥村光隆, 山口兆

【序】 O-C-C-O の四員環構造をもつジオキセタン **1** 及びジオキセタン **2** は、熱分解により電子励起分子を生成して可視光を発するため、長年注目されてきた (図 1)。特に、酸化されやすい置換基をもつ場合、高効率で一重項励起分子を生成し、蛍光を発することが知られている。Schuster らは、ジフェニールペルオキシド **4** やジメチルジオキセタン **1b** を含む溶液に活性化物質 (ACT) を加えたとき観測される強い化学発光に対して、CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence) 機構を提唱した [1]。この機構は、ACT の触媒作用に着目した二段階の (stepwise) 電子移動反応だと解釈されている (図 2)。CIEEL 機構は、分子内電子移動に起因する発光反応にも適応でき、AMPPD **7** に代表されるように、生化学検査への応用など商業的に成功した例も少なくない (図 3)。実験では、*meta*-**7** と *para*-**7** の化学発光効率が大きく異なる ($> 10^4$) ことが知られており、偶奇選択則と呼ばれている。

しかしながら、二段階の電子移動反応と高効率性との矛盾から、いくつかのグループにより CIEEL 機構の代わりに電荷移動 (CT) 機構が提案された [2]。この機構では、律速段階で CT 錯体を形成し、その後、分解と同時に一重項励起状態を直接生成すると仮定されている (図 4)。我々は、完全な一電子移動が関与するかどうかにかかわらず、また、分解反応がラジカル的かどうかにかかわらず、この機構を CTIL (Charge Transfer Induced Luminescence) 機構と呼ぶことにする。

以前の研究で、分解反応は二段階の (two-stage) O-O 及び C-C 結合開裂で進行し、中間体を生成しないことが分かった [3]。最初の O-O 結合開裂は脱プロトン化することで (**1d** ⇌ **1c**) 電荷移動を伴い、活性化エネルギーは大きく低下する。本研究は、引き続き起こる C-C 結合開裂とそれと同時に

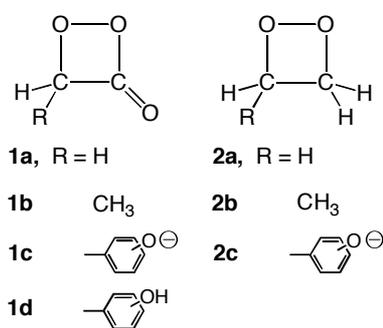


図 1

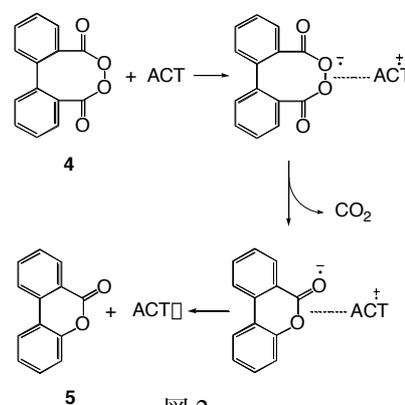


図 2

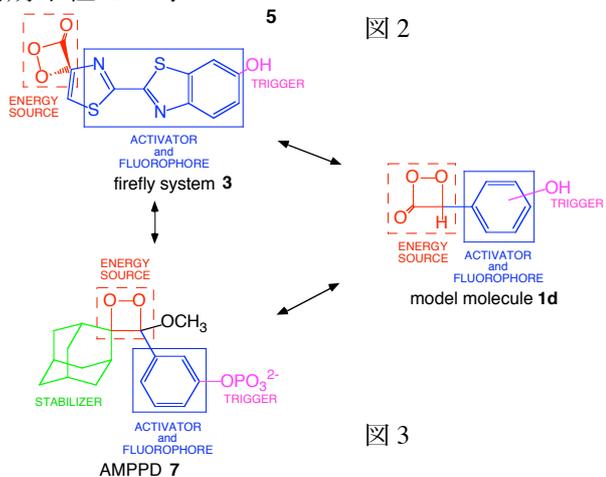


図 3

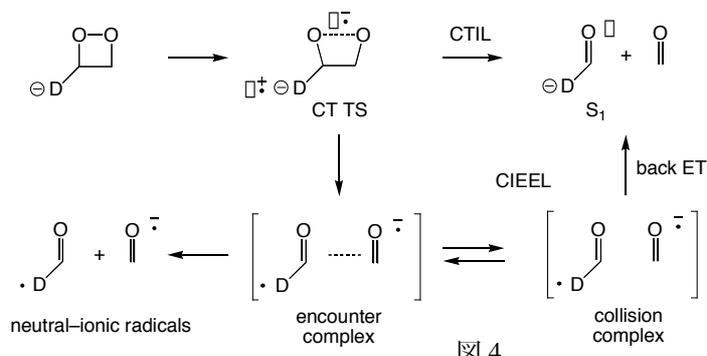


図 4

起こる逆電荷移動 (BCT) に着目し、CIEEL 及び CTIL 励起分子生成経路の分岐を明らかに

することを目的とする。

【計算方法】本研究では、モデル分子として、ホタルルシフェリン **3** や AMPPD **7** と化学的に等価な構造を有するジオキセタノン **1c** を考えた (図 3)。気相中の構造最適化は B3LYP/6-31+G(d)法で行った。また、これらの最適化された基底状態の構造において、垂直励起エネルギー計算を CASSCF{8,8}/6-31+G(d)法で見積もった。295.15 K における *meta-1c* のベンゼン及び DMSO 溶媒への溶媒和自由エネルギーは polarizable-continuum model (PCM) で計算した。すべての DFT 計算は Gaussian 98 で、CASSCF 計算は GAMESS で実施した。

【結果・考察】気相中での、**1c** の C-C 結合開裂に対するポテンシャル面を図 5 に示す。BCT 領域において、特に励起状態のポテンシャル面の形状が *meta-1c* と *para-1c* とで顕著に異なることが分かる。*para-1c* では、 S_0 と S_1 のエネルギー差が BCT とともに大きくなる (1.7 ~ 1.8 Å)。一方 *meta-1c* では、二つのポテンシャル面が BCT 領域 (1.8 ~ 1.9 Å) で急激に近接するため、非断熱の BCT が起こる可能性がある。今まで偶奇選択則は CIEEL 機構に基づいて説明されることが多かったが、我々の結果からは、*meta-1c* の非常に高い励起効率の原因は CTIL 機構によると解釈することができる。

次に、CIEEL 機構の可能性を調べるために、*meta-1c* の C-C 結合が開裂するときに CO_2 部分の全対称変角振動が及ぼす影響を検討した (図 6)。気相中ではエネルギー障壁なしで CO_2 部分が線状になるため、C-C 結合が開裂すると同時に BCT が起こると予想できる。しかしながら、小さなサイズの CO_2 アニオンラジカルは *meta*-オキシ安息香酸アニオンよりも溶媒和自由エネルギーが大きいいため、溶液中では、BCT 領域の近傍で基底状態のポテンシャル面に分岐が生じる。例えば、ベンゼン溶液中では、 CO_2 が約 135 度折れ曲がった構造にフラットな領域ができ、ラジカル解離の可能性がわずかに生じる。一方 DMSO 溶液中では、ラジカル解離の経路がポテンシャル面上にはっきりと現れる。すなわち、溶液中の *meta-1c* の分解反応は、単一の遷移状態を経た後異なる励起分子生成経路を通る。また、溶媒の誘電定数が大きくなるほど、CIEEL 経路を進む可能性が大きくなると予想できる。

【参考文献】 [1] Schuster, G. B. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 366. [2] (a) Wilson, T. *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 601. (b) White, E. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5189. (c) McCapra, F. J. *Photochem. Photobiol. A* **1990**, *51*, 21. [3] Isobe, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.

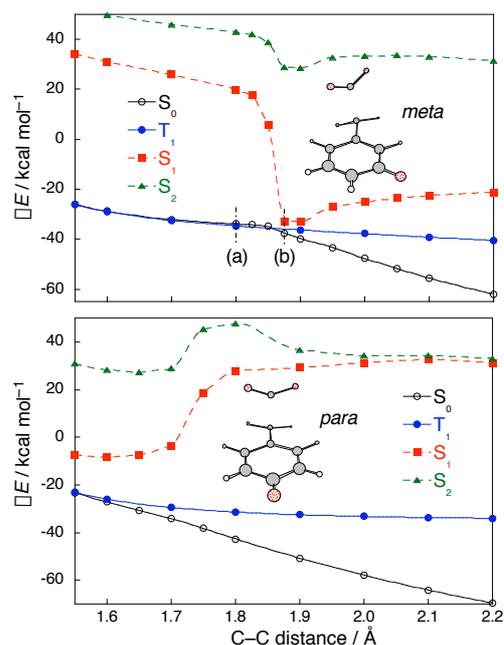


図 5

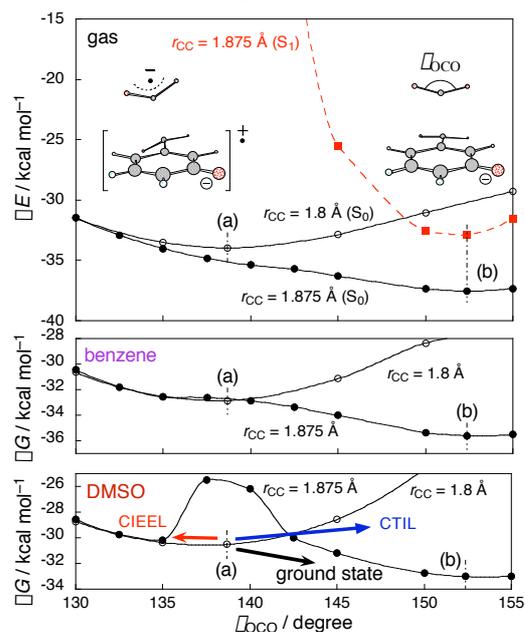


図 6