アクリジンの励起状態

国 分 決

東北大学理学部化学教室 仙台市荒巻 (〒 980)

(昭和52年 9 月19日受理)

Excited States of Acridine

Hiroshi KOKUBUN

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tohoku University, Aramaki, Sendai 980

(Received September 19, 1977)

1. は じ め に

励起分子の研究は気相の二原子分子から複雑な生体系にいたるまで極めて多岐にわたり行われている。系が複雑になるにつれ当然のことながら励起分子の失活過程は複雑になり、失活の機構を解明することが困難になる。近年測定技術も進歩し、機器の入手も容易になり研究の数はますます増えつつある。しかし測定技術の理解や結果の解釈について、いつでも正しくなされているとは思えない。

励起分子全般から見ればほんの一部であるが、ここでは溶液中でのアクリジンの光物理、光化学諸過程を例にとり、研究法や研究に際しての注意などを解説する。

溶液中の芳香族炭化水素については励起状態の失活過程は比較的単純であり、失活機構がかなり解明されている。芳香族炭化水素やそのアルキル置換体などではけい光の量子収率 ϕ_f 、と三重項状態の生成量子収率 ϕ_{isc} 、との和がほぼ1であり、失活過程は次の(2)、(3)が主である。

しかし $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ などの置換基を導入すると他の過程も重要となってくる場合が多い。芳香環にテロ原子を導入した場合も同様であって失活機構の全容を明らかにすることは容易ではない。

2. アクリジンの電子スペクトル

(I)

アクリジン(I)はアントラセンの10位に窒素原子を導入した化合物でありその電子構造はアントラセンとはかなり異なったものとなる。Fig. 1 にアクリジンの吸収、けい光スペクトルを示す¹⁾。これは100Kにおけるエタノール溶液のもので偏光度スペクトルも同時に示してある。偏光度は高波数になるにつれて減少し28,000 cm^{-1} あたりで最小になる。偏光度はさらに高波数になっても増減しているので 1L_a 帯は30,000 cm^{-1} あるいはそれ以上にまで延びて 1L_b 帯と重なっていることが分る。 1L_b 帯は分子の長軸に遷移能率のある吸収帯であって母体アントラセンでは 1L_a 帯にかくれて見えない。アクリジニウムイオンでは 1L_a が赤方移動して重なりが少くなり27,500 cm^{-1} から偏光度は負になる。

吸収スペクトル $\epsilon(\bar{\nu})$ とけい光スペクトル $F(\bar{\nu})$ は鏡像

Fig. 1. アクリジンおよびアクリジニウムイオンの吸収、けい光スペクトル。

関係にあるといわれるが、これは近似的であってより正しくは $\epsilon(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}$ と $F(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}^8$ という変形したスペクトルの間に鏡像関係がある²⁾。スペクトルは波数 $\tilde{\nu}$ の関数として与えられねばならない。波長表示のスペクトルでは鏡像関係を見るのに適さない。けい光スペクトルは単位波数あたりの光子数で正しく表示すべきである。このことはかなり前から国際的にも提案され、強調されているのであるが、なかなか実行されていない³⁾。市販のけい光光度計の波長表示がこの悪習に拍車をかけている。

基底状態から三重項状態への遷移 (S-T 吸収) はスピン禁制であって吸収強度が小さく溶液で観測することは普通できない。高圧下で酸素を飽和させると S-T 吸収が観測できる程度に吸収強度が増す。Evans は 7.2 cm の光路長をもつ耐圧セルを用いてアクリジンの 0.9 M クロロホルム溶液に 75 atm で酸素を飽和させて、酸素を溶解していない溶液との差スペクトルとして S-T 吸収を測定した⁴⁾。吸収極大は、15,840, 17,240, 18,640, 20,040 および 21,430 cm^{-1} にあり、最強の 17,240 cm^{-1} の吸収帯の吸光度は約 0.2 である。溶媒にクロロホルムを用いたのは溶解度の大きいこともその一因であるが、ベンゼンや二硫化炭素などの他の溶解性のよい溶媒に比し高圧酸素下で安全だからである。他の多くの芳香族化合物の S-T 吸収も測定されている。酸素の他に一酸化窒素も同様な効果がある。この常磁性分子による S-T 吸収の増強の原因は常磁性分子と芳香族分子の錯体の電

Fig. 2. アクリジンの T-T 吸収スペクトル。
—— エタノール中, ----- PVA 膜。

荷移動状態が芳香族分子の三重項状態と混合することにあることが理論的に示されている⁵⁾。

三重項-三重項吸収 (T-T 吸収) はスピン禁制ではないので閃光法により測定ができる。アクリジンのエタノール溶液の T-T 吸収スペクトルを Fig. 2 に示す⁶⁾。22,000 cm^{-1} の強い吸収帯の測定は容易であるが、低波数側の吸収帯の測定には工夫を要する。

閃光法による測定は同一試料セルを用いて閃光照射前と照射後、もしくは照射中との透過率の差を求める方式である。同一セルを用いるのでセル定数などの補正は全く必要としないから微小な差を検出できるはずである。オッシロスコープのプラグイン・ユニットにコンパレーターと呼ばれるものがある。このユニットを用いれば微小な差を拡大記録できる。普通はオッシロスコープの画面一杯に 0~100% の透過率を記録する。この状態で増幅度を大きくすると 100% の線は画面から飛び出してしまふ。しかし増幅器にバイアス電圧をかけて飛び出した線を 100% の線に戻してやれば微小変化が拡大されバイアス電圧なしでは見られなかったものでも観測可能となる。増幅度を 10 倍にすれば 90~100% が画面一杯になる。コンパレーター・ユニットはこのバイアス電圧を精密に連続可変にかけられる機能をもっている。信号を拡大するとモニター光源の交流リップルによる光強度変化が測定を妨害することとなる。したがって非常にリップルの少ない電源か蓄電池を用いなければならない。それでも Xe-ランプのような光源を用いると放電管に特有な雑音が取れないし、光電子増倍管の雑音も加わるから拡大には限度がある。極めて条件の良いときで 100 倍であろう。こうして吸光度 0.01 を最大とするような過渡吸収を測定することは難しくない。

測定が低波数領域になることから新たな問題が生ず

Fig. 3. アクリジンのりん光スペクトル。

る。近赤外領域になると Xe-ランプの出力，光電子増倍管の感度，回析格子の効率のいずれも低下するために測定は困難になる。モニター光源としてハロゲン電球，S1 特性の光電子増倍管を使用すると 10,000 cm^{-1} 付近までの測定はできる。このとき回析格子分光器を用いている場合高次光の除去に十分な注意を払わなければならない。GaInAs の光陰極を使用した光電子増倍管は 9,300 cm^{-1} まで感度がある。

アクリジンのりん光は長い間測定されていなかったが，ポリメチルメタクリレート・マトリックス中 77 K で観測することができた⁷⁾。Fig. 3 はそのスペクトルである。Evans の得た S-T 吸収スペクトルとおおよそ鏡像関係となっている。S-T 吸収には 5 本の振動構造が見られるが，りん光には 3 本しか見えない。これは光電子増倍管の感度の低下によるものである。りん光の励起スペクトルは吸収スペクトルと合い，不純物などによるものでないことが分る。りん光の寿命は 33 ms であり芳香族炭化水素と比べると著しく短い。最低の $\pi\pi^*$ 三重項に近接した $n\pi^*$ 三重項が混りスピン-軌道相互作用が増した結果であろう。Grivet⁸⁾ は三重項の ESR をジフェニルをホストとした場合に研究し， g -テンソルの異方性から最低 $\pi\pi^*$ 三重項と混る $n\pi^*$ 三重項は 4800 cm^{-1} ほど高いエネルギーにあると見積っている。この場合の三重項の寿命は 32 ± 5 ms と求められ，ポリメチルメタ

Fig. 4. アクリジンのエネルギー準位図。

クリレート中の値と一致している。 $n\pi^*$ 三重項の位置の計算値は 21,400 あるいは 23,500 cm^{-1} である⁹⁾。

これまで得られたデータを総合しておよそのエネルギー準位図として Fig. 4 が作られる。S₁($\pi\pi^*$) エネルギーはエタノール溶媒での最低波数の吸収極大と最高波数のけい光極大の平均値をとった。T₁($\pi\pi^*$) エネルギーはクロロホルム中の S-T 吸収の 0-0 帯の値，T₂($n\pi^*$) は計算値，T₃($\pi\pi^*$) は T₁($\pi\pi^*$) に T-T 吸収の 0-0 帯を加えたものを用いた。

アクリジニウムイオンについては T-T 吸収，りん光ともにこれまで見つかっていなかったが，最近 T-T 吸収を測定することができた¹⁰⁾。アクリジニウムイオンのけい光収率は 1 に近い。したがって項間交差の収率は非常に小さく，直接励起で生ずる三重項分子の濃度が T-T 吸収を観測するのに十分ではないと考えられる。そこで増感剤としてナフタレンスルホン酸を用いて T-T エネルギー移動により三重項アクリジニウムイオンを作りだして過渡吸収スペクトルを測定したところ Fig. 5 が得られた。この過渡吸収が T-T 吸収であることはアクリジニウムイオン三重項からメチレンブルーへ T-T エネルギー移動を起させて確認してある。

増感による三重項分子の生成法はこの場合のように項間交差の収率の小さいときに極めて有用である。例えばピリジンと水素結合した 1-アントロールはけい光，項間交差，光化学反応の諸過程が全く起らず，直接励起ではなにも観測されない。しかし増感法により T-T 吸収が観測された¹¹⁾。他にも高い三重項からの項間交差による最低励起一重項からのけい光を調べるときにも増感法は威力を示す¹²⁾。一重項直接励起では通常のけい光が強

Fig. 5. アクリジニウムイオンの T-T 吸収スペクトル.

く現れ、高い三重項からのけい光へのわずかな寄与を検出することは難しい。

りん光と S-T 吸収は未だに見つかっていないので三重項単位は不明である。

3. アクリジンのけい光寿命とけい光収率

吸収、けい光スペクトルから許容遷移の場合にはけい光の自然寿命 τ_f を求めることができる。 $\tau_f = 1/k_f$ であり [1] の関係で吸収、けい光スペクトルと結ばれている^{13,14)}。

$$\frac{1}{\tau_0} = k_f = 2.880 \times 10^{-9} \frac{n_f^3}{n_a} \langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{AV}^{-1} \int \frac{\epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad [1]$$

ここで $\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle_{AV}^{-1} = \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu}}$

で与えられ、けい光帯での $\bar{\nu}_f^{-3}$ の平均値の逆数である。 n_f , n_a はそれぞれけい光帯、吸収帯内での平均屈折率であるが通常の溶媒であれば考慮する波数範囲での分数の差は小さいから $n_f = n_a = n_D$ として差支えない。吸収帯についての積分はけい光を発する電子帯のみについて行わねばならない。アクリジンの場合には 1L_a 帯についてのみ行う。 1L_a と 1L_b の正しい分割は困難であるから大まかな評価しかできない。Birks と Dyson¹⁴⁾ は誤まってこの積分を 1L_a と 1L_b 全部について行っている。結果は τ_f の実験値 35 ns の半分以下の 17 ns となった。Bowen ら¹⁵⁾ も同様の誤りを犯している。ただしかれらは Förster の式¹⁶⁾ [2] を用いた。[1] は吸収帯とけい光帯の完全な鏡像関係を仮定すれば [2] と等価である。 τ_f の実験値は ϕ_f と平均寿命 τ の測定値から求め

られる。 $\phi_f = k_f/(k_f + k_a)$, $\tau = 1/(k_f + k_a)$ であるから $\tau_f = \tau/\phi_f$ となる。 k_a はすべての無輻射過程の速度定数の和である。

アントラセンのような芳香族炭化水素では重原子を含む溶媒などを用いぬ限り ϕ_f にはあまり溶媒効果は現れない。しかしアクリジンでは ϕ_f に対する溶媒効果は著るしい。プロトドナーとして作用できない溶媒中では $\phi_f = 0$ である。ジメチルホルムアミドのように誘電率の大きな極性溶媒中でも $\phi_f = 0$ である¹⁵⁾。しかしクロロホルムのように非常に弱いプロトドナー中でもけい光は認められる¹⁷⁾。ホルムアミド中 18°C で、 $\phi_f = 0.012$ 、エタノール中同温度で 0.032 となる。Bowen らはこれらの ϕ_f を決定するのに 18°C におけるキニンの 0.1 N 硫酸溶液の ϕ_f を 0.55 として用いた。現在では 1 N 硫酸溶液の 25°C での値 0.546 が最も信頼できるとされている¹⁸⁾。普通は 0.55 として用いる。

アクリジンの ϕ_f は有機溶媒に水を混合すると増大し、純水中では 0.37 になる。励起状態でアクリジンが水と水素結合してけい光が増強されるという単純な解釈を Bowen らはしているが、基底状態ですでに水素結合は形成されているから正しい解釈とはいえない。この現象は水溶液中のけい光の有機分子による消光と見なすことができる。

この機構を明らかにするために水-エタノール、水-グリセリン混合溶媒を用いて位相法によるけい光寿命の測定がなされた¹⁹⁾。水溶液中の寿命は 10.3 ns、エタノール、グリセリン中ではそれぞれ 3.2, 0.72 ns である。 ϕ_f と同様に有機成分の増大とともに寿命が短くなる。Fig. 6 がその結果である。これから水溶液中の寿命を τ_0 とし水-エタノール混合溶媒について τ/τ_0 を求めると

Fig. 6. 混合溶媒中のアクリジンのけい光寿命, 25°C.

—●— エタノール, —○— グリセロール

Fig. 7. Fig. 6 の Stern-Volmer 型表示.

—●— エタノール, —○— グリセロール

測定温度の相連によるわずかな差はあるが Bowen らによって測定された ϕ/ϕ_0 と良く合う。

動的消光では τ/τ_0 と ϕ/ϕ_0 は消光の程度の小さいところではほぼ一致する。しかし消光剤の濃度の高いところでは過渡現象が無視できなくなって τ/τ_0 と ϕ/ϕ_0 の差が明らかになる。今扱っている系では消光剤の濃度の極めて高いところ、つまり純有機溶媒にいたるまで $\tau/\tau_0 = \phi/\phi_0$ の関係が成立している。この衝突による動的消光とは考えられない。念のため Stern-Volmer 式を適用してみると Fig. 7 のようになる。水-エタノール系での Stern-Volmer 式からの偏りは理論と同一方向である。しかしエタノール濃度が零に近づいたときの消光定数、つまり曲線の勾配はほとんど零であって動的機構の寄与がないことを示している。水-グリセリン系では偏りは理論的期待と逆である。この系では粘度の変化が大幅に起るのでこれが逆の偏りの原因ではないかと考えられるが、見かけの消光定数と粘度とは全く相関がない。このようにして動的消光機構は否定された。

液媒組成によりけい光スペクトルの形が変化するので、通常概念では静的消光が起っていると考えがちである。しかし静的機構が関与しているならば $\phi/\phi_0 = \tau/\tau_0$ の関係が成立することはあり得ないから静的機構も否定される。

静的機構というのは基底状態でけい光分子と消光剤とが会合体を作り、それが無けい光性か ϕ が自由なけい光分子より小さければ見かけの ϕ が減少するというものである。会合体が無けい光性である場合を考えると、これは単にけい光を発する励起分子の数が減少したことに相当するから、見かけの ϕ は小さくなくても τ はもとのままである。会合体が小さな ϕ をもっている場合には見か

けの τ , ϕ とともに変化するが $\tau/\tau_0 = \phi/\phi_0$ となることは決してない。 ϕ と τ の両者の測定は励起状態で起っている現象の機構の解明に極めて有効である。

このようにして消光の機構は動的でも静的でもないことが明らかとなった。結局、混合溶媒中での溶媒和によってのみこの有機溶媒による消光現象を説明することができる。

水溶液に有機溶媒を加えるとけい光分子に水和している水分子が有機分子に置換る。その結果、 τ , ϕ の減少をもたらすとする。吸収強度はすべての溶液でほとんど変らないから k_f は一定と見なせる。したがって τ , ϕ の減少は k_d の増加によるものであり、 $\phi/\phi_0 = \tau/\tau_0$ となる。

便宜的に k_d を二つの項に分ける。

$$k_d = k_{d0} + k_d(\varphi)$$

k_{d0} は水溶液中での無輻射過程の速度定数、 $k_d(\varphi)$ は有機溶媒を加えたときの無輻射過程の速度定数の増加分であって、有機溶媒の容積分率 φ の関数である。 $k_d(\varphi)$ がアクリジン分子の表面にある有機分子の濃度 a に比例すると考えると

$$\frac{k_d(\varphi)}{k_{d0}} = \frac{a}{a_{\infty}} \quad [3]$$

を得る。 ∞ のついた量は有機分子のみで完全に溶媒和されたときの値を表わす。簡単にするために第一溶媒和圈だけを考える。溶媒和圈に入ってくる有機溶媒分子の数は $\varphi(a_{\infty} - a)$ に比例する。溶媒和圈から出て行く有機溶媒分子の数は a に比例する。平衡にあれば

$$\varphi(a_{\infty} - a) = Ba$$

となる。 B は比例定数であって整理すると

$$\frac{a}{k_{\infty}} = \frac{\varphi}{B + \varphi} \quad [4]$$

を得る。[3], [4] から

$$\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} = \frac{B}{k_{d0}\tau_0\varphi} + \frac{1}{k_{d0}\tau_0} \quad [5]$$

が得られる。水-グリセリン系では $\tau/(\tau_0 - \tau)$ と $1/\varphi$ の間に直線関係が得られ [5] で解析ができた。しかし、水-エタノール系では直線は得られなかった。この種の溶媒の性質は複雑であり実験と合う式を求める試みはしていない。

この Langmuir の吸着等温式と類似の扱いは最初 Lippert と Moll によりスチルベン誘導体の混合溶媒中でのけい光極大のシフトについて適用された²⁰⁾。

4. 励起一重項の挙動

アクリジニウムイオンの吸収, けい光はアクリジンよりもともに低波数領域にある. このことは酸解離の反応エンタルピーと励起エネルギーの関係が Fig. 8 のようになっていることを意味する. 図から $\Delta E_A + \Delta H = \Delta E_{HA} + \Delta H^*$ となっていることが分る. これから

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E_{HA} - \Delta E_A \quad [6]$$

となる. ΔE は 0-0 帯に相当する励起エネルギーであり, A はアクリジン, HA はアクリジニウムイオン, * は励起状態での値を表す. 酸解離の反応エントロピーが基底状態と励起状態であり変らない, という仮定はアクリジンのような比較的大きな分子では励起により骨格構造があまり変らないと考えられるから容認できよう. そうすると基底状態の酸解離定数 pK と励起状態のものの pK^* との関係は

$$pK - pK^* = -\frac{\Delta E_{HA} - \Delta E_A}{2.3RT} \quad [7]$$

となる. この関係は Förster Cycle と呼ばれている. アクリジンの場合は $\Delta E_{HA} - \Delta E_A < 0$ であるから $pK > pK^*$ である. つまりアクリジンは励起により強い塩基になる. Weller はけい光の OH^- 濃度依存性から実際に pK^* を求めた²¹⁾. 0-0 帯の正確な位置は不明であるが, $\Delta E_{HA} = 23000 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_A = 25300 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ と水溶液のスペクトルから求められる. したがって $pK - pK^* = hc/2.3RT (23000 - 25300 \pm 200)$ となり, ΔpK

Fig. 8. 酸解離によるエネルギー変化.

Fig. 9. アクリジンおよびアクリジニウムイオンのけい光の OH^- 濃度依存性 (Weller).

$= 4.9 \pm 0.4 \text{ pH}$ 単位であると推定される. $pK = 5.45 \pm 0.05$ と求められているから $pK^* = 10.35 \pm 0.4$ と推定される.

アクリジン, アクリジニウムイオンのけい光の相対収率の OH^- 濃度依存性を Fig. 9 に示す. 基底状態でカチオンの存在しない領域でもアクリジニウムイオンのけい光が見られる. 高濃度の OH^- 領域ではアクリジンのけい光の OH^- による消光が起っている. OH^- による消光を除くと反応スキームは

と書ける. AH^{+*} の失活により生じた AH^+ は速やかに A に戻る. 通常の励起法では AH^{+*} の定常濃度, したがって AH^+ の定常濃度は極めて小さいから A のみを励起していることになる. この反応を記述する微分方程式は任意の時刻 t において A, AH^+ が励起状態にある確率を $\rho(t)$, $\rho'(t)$ とすると

$$-d\rho/dt = (k_f + k_d + \bar{k})\rho - \bar{k}[OH^-]\rho' \quad [8]$$

$$-d\rho'/dt = (k_f' + k_d' + \bar{k}[OH^-])\rho' - \bar{k}\rho \quad [9]$$

で与えられる. $\rho(0)=1$, $\rho'(0)=0$ という初期条件と, $\rho(\infty)=0$, $\rho'(\infty)=0$ という境界条件を用いて $\rho(t)$, $\rho'(t)$ を求めると $\phi = \int_0^\infty k_f \rho(t) dt$, $\phi' = \int_0^\infty k_f' \rho'(t) dt$ として ϕ , ϕ' が求まり相対量子収率は

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^\infty \rho(t) dt \quad [10]$$

$$\frac{\phi'}{\phi_0'} = \frac{1}{\tau_0'} \int_0^\infty \rho'(t) dt \quad [11]$$

となる。あるいは光吸収量を I_{abs} とし、微分方程式を

$$\begin{aligned} d[A^*]/dt \\ = I_{\text{abs}} - (k_f + k_d + \bar{k})[A^*] + \bar{k}[\text{OH}^-][\text{AH}^{+*}] \end{aligned} \quad [12]$$

$$\begin{aligned} d[\text{AH}^{+*}]/dt \\ = -(k_f' + k_d' + \bar{k}[\text{OH}^-][\text{AH}^{+*}] + \bar{k}[A^*]) \end{aligned} \quad [13]$$

とする。 A^* , AH^{+*} に定常状態を仮定して

$$I_{\text{abs}} = (k_f + k_d + \bar{k})[A^*] - \bar{k}[\text{OH}^-][\text{AH}^{+*}] \quad [14]$$

$$0 = \bar{k}[A^*] - (k_f' + k_d' + \bar{k}[\text{OH}^-][\text{AH}^{+*}]) \quad [15]$$

の連立方程式を解けば $[A^*]$, $[\text{AH}^{+*}]$ が得られ、これから $k_f[A^*]/I_{\text{abs}} = \phi$, $k_f'[\text{AH}^{+*}]/I_{\text{abs}} = \phi'$ が求まる。励起状態での反応が起っていないときの寿命は $\tau_0 = 1/(k_f + k_d)$, $\tau_0' = 1/(k_f' + k_d')$ であり、量子収率は $\phi_0 = k_f\tau_0$, $\phi_0' = k_f'\tau_0'$ であるから相対量子収率は

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1 + f_{\pm}^2 \bar{k}\tau_0'[\text{OH}^-]}{1 + \bar{k}\tau_0 + f_{\pm}^2 \bar{k}\tau_0'[\text{OH}^-]} \quad [16]$$

$$\frac{\phi'}{\phi_0'} = \frac{\bar{k}\tau_0}{1 + \bar{k}\tau_0 + f_{\pm}^2 \bar{k}\tau_0'[\text{OH}^-]} \quad [17]$$

となる。(4) の右辺の反応はイオン反応であるから平均活量係数 $f_{\pm}$ を導入した。pH を測定して OH^- の活動度を求めても良いが他のイオン種の活動度が測定されないからかえって面倒になる[†]。 $f_{\pm}$ は Debye-Hübel の近似で 1-1 電解質の場合

$$\log f_{\pm} = -\frac{A\sqrt{C}}{1 + B\bar{a}\sqrt{C}} \quad [18]$$

で与えられる。 C は mol/l で表したアルカリ濃度、 $\bar{a}$ は Å 単位での隣接イオン間の平均距離で通常 5 Å 程度の値が用いられる。 $A = 1.824 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2}$, $B = 50.22 / (\epsilon T)^{1/2}$ であり水の誘電率 ϵ および絶対温度 T の関数である。便宜のために A , B の種々の温度における値を Table I にあげた。イオン強度の小さいところでは

$$\log f_{\pm} = -A\sqrt{C} \quad [19]$$

と近似して差支えない。

[16], [17] で $\bar{k}$ は $\bar{k}[\text{H}_2\text{O}]$ と書かねばならないが、水は溶媒として多量に存在し $[\text{H}_2\text{O}]$ は不変として良いの

[†] 基底状態において弱塩基の pK を求める場合を考えよう、平衡は $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ であるから、 $K = f_+[\text{BH}^+]/[\text{B}]f_+[\text{H}_3\text{O}^+]$ となり f_+ は相殺されるから、酸の分析濃度を正しく説定できる範囲であれば pH を測定するよりも分析濃度を使用したほうが良い。

Table I. 電解質についての Debye-Hückel 近似の定数

$t^\circ\text{C}$	A	B
0	0.4883	0.3241
5	0.4821	0.3249
10	0.4960	0.3258
15	0.5002	0.3267
20	0.5046	0.3276
25	0.5091	0.3286
30	0.5139	0.3297
35	0.5189	0.3307
40	0.5241	0.3318
45	0.5295	0.3330
50	0.5351	0.3342

でまとめて $\bar{k}$ と擬一反応速度定数とした。

[16], [17] を実験に適合するように変形すると

$$\frac{1}{\bar{k}\tau_0} + \frac{\bar{k}\tau_0'}{\bar{k}\tau_0} f_{\pm}^2[\text{OH}^-] = \frac{1}{\phi_0/\phi - 1} \quad [20a]$$

$$= \frac{\phi_0}{\phi'} - 1 \quad [20b]$$

$$= \frac{\phi/\phi_0}{\phi'/\phi_0'} \quad [20c]$$

となり、どのデータをもとにしても $\bar{k}\tau_0$, $\bar{k}\tau_0'$ が求められる、したがって τ_0 , τ_0' が既知であれば

$$\text{pK}^* = \log(\bar{k}/\bar{k}) - \log K_w \quad [21]$$

として励起状態の pK が求まる。 K_w は水のイオン積である。

OH^- が高濃度になると [20] からの偏りが見られるようになる。 OH^- 濃度が高くなると励起アクリジン分子の近傍に OH^- が存在する確率が高くなる。作用領域内に OH^- があると励起アクリジン分子が水と反応して励起アクリジニウムイオンになったとしても、かなり高い反応確率で励起アクリジンに戻されてしまうから (4) の左から右への反応を阻害する結果となる。静的な記述をしたが、実は拡散初期における励起アクリジン分子のまわりの過渡的な OH^- の濃度勾配に起因する動的な問題であり、Fick の拡散方程式の解から得られる結果を静的な、直観的な模型に置換えたものである。

作用領域の容積 V 内に OH^- が存在しない確率 W は

$$W = \exp(-VN[\text{OH}^-]) \quad [22]$$

で与えられる。 N はアボガドロ数の $1/1000$,

$$V=4\pi R_0^2 \sqrt{D\tau_0'} \quad [23]$$

であり, 半径 R_0 で厚さが $\sqrt{D\tau_0'}$ の球殻を表す. D はアクリジニウムイオンと OH^- の拡散係数の和で, $\sqrt{D\tau_0'}$ は寿命 τ_0' 間における拡散移動距離におよそ相当する. OH^- のようなイオンの拡散係数は無限希釈時の当量伝導度 λ_i^0 から

$$D=\frac{RT\lambda_i^0}{|z|F^2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad [24]$$

のように計算される. F はファラデー定数, $|z|$ はイオンの電荷の絶対値であって今の場合 1 である. アクリジニウムイオンのような大きなイオンでは λ_i^0 の実測値がない場合が多いので Othmer と Thaker の計算図表を用いて求める²²⁾. R_0 は 5~6 Å 程度を選べば良く, W はこの値に敏感でない. こうして W が見積られる. 前出の $\bar{k}\tau_0$ をすべて $W\bar{k}\tau_0$ に置換る. 例えば [20c] は

$$W \frac{\phi'/\phi_0}{\phi'/\phi_0'} = \frac{1}{\bar{k}\tau_0} + \frac{\bar{k}\tau_0'}{\bar{k}\tau_0} f_2^2[\text{OH}^-] \quad [20c']$$

となり, 左辺の量を $[\text{OH}^-]$ 対して目盛ると高濃度の OH^- でも直線になる.

酸・塩基の実験では緩衝液がしばしば用いられる. しかしここでは用いられていない. $\text{HB}^{n+1}-\text{B}^n$ からなる緩衝液を用いると

の反応が起るため同一 pH であっても緩衝液の濃度に ϕ , ϕ' が依存するようになる, つまり酸・塩基触媒反応が起る. (5) の全過程を起させると解析が困難になるので $k_b[\text{B}^n]$ が無視できるように B^n の濃度を小さくする. 実際に使用した緩衝液は $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ で $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 0.1$, 25°C で pH は 8.3 である. この程度の pH では $\bar{k}\tau_0'[\text{OH}^-]$ も無視できるから

$$\frac{\phi'/\phi_0'}{\phi'/\phi_0} = \frac{\bar{k}\tau_0 + k_a\tau_0[\text{NH}_4^+]}{1 + k_q'\tau_0'[\text{NH}_4^+]} \quad [25]$$

で緩衝液を使用したときの量子収率変化が記述される. Fig. 10 は ϕ/ϕ_0 , ϕ'/ϕ_0' の NH_4^+ 濃度依存性である.

Fig. 10. NH_4^+ による酸触媒効果.

NH_4^+ によってアクリジン, アクリジニウムイオンのけい光が消光される過程も含まれていて ϕ/ϕ_0 と ϕ'/ϕ_0' の和は $[\text{NH}_4^+] > 0.02 \text{ mol/l}$ で 1 より小さくなる. [25] の $k_q'\tau_0'$ はこのことを考慮に入れたものであるがアクリジンについての消光 $k_q\tau_0$ は [25] に入っていない. また励起アクリジンのまわりの NH_4^+ の過渡効果は反応確率が小さいので考慮していない.

解析に必要なパラメーターを Table II に, 結果を Table III に示す. $k_q'\tau_0'$ は $k_a\tau_0$ の 1/40~1/50 であって正確には求められなかった. (5) の平衡定数 $K = k_a/k_b$ は k_a しか求められなかったため, 形式的に $K = [\text{AH}^{n+*}] \cdot [\text{NH}_3]/[\text{A}^*][\text{NH}_4^+]$, $K_{\text{AH}^{n+*}} = [\text{A}^*]K_w/[\text{AH}^{n+*}][\text{OH}^-]$ と書けるので既知の $K_{\text{NH}_4^+} = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]$ を組合せて

$$K = K_{\text{NH}_4^+}/K_{\text{AH}^{n+*}} = \frac{\bar{k}}{k} \frac{K_{\text{NH}_4^+}}{K_w} \quad [26]$$

の関係から評価された.

Table II.

$t^\circ\text{C}$	τ_0 (ns)	τ_0' (ns)	$D_{\text{AH}^{n+}} + D_{\text{OH}^-}$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{A}} + D_{\text{NH}_4^+}$ ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
15	16.6 ± 0.4	33.4 ± 0.4	0.51 ± 4.20	0.53 ± 1.55
25	13.8 ± 0.4	32.6 ± 0.4	0.67 ± 5.34	0.69 ± 1.96
35	11.3 ± 0.4	31.8 ± 0.4	0.84 ± 6.50	0.87 ± 2.42

Table III.

$t^\circ\text{C}$	$\bar{k} \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\bar{k} \cdot 10^{-10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	γ'	pK*	$k_a \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
15	6.0 ± 0.4	1.45 ± 0.15	0.41	10.97 ± 0.05	4.52 ± 0.20
25	8.4 ± 0.5	1.85 ± 0.15	0.40	10.65 ± 0.05	5.69 ± 0.25
35	11.5 ± 0.6	2.30 ± 0.20	0.40	10.40 ± 0.05	7.17 ± 0.30

z_1e , z_2e の電荷をもったイオン間の拡散律速の速度定数は

$$\bar{k} = \frac{4\pi N}{1000} (D_{AH^+} + D_{OH^-}) \gamma' R_{z_1 z_2} \quad [27]$$

$$R_{z_1 z_2} = \frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon k T} \frac{1}{\exp\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon k T R_0}\right) - 1} \quad [28]$$

で与えられる。 $\bar{k}$ では $z_1 z_2 = -1$, k_a では $z_1 z_2 = 0$ である。 $z_1 z_2 \rightarrow 0$ で $R_{z_1 z_2} \rightarrow R_0$ になるから

$$k_a = \frac{4\pi N}{1000} (D_A + D_{NH_4^+}) \gamma_a R_0 \quad [29]$$

となる。 γ' , γ_a は一回の衝突で反応が起る確率である。また $\gamma' R_{z_1 z_2}$, $\gamma_a R_0$ を有効作用半径と考えてもよい。 γ' の値には温度依存性が見られない。この値は R_0 の値には敏感でなく $R_0 = 6.0 \pm 3.0 \text{ \AA}$ としても $\gamma' = 0.40 \pm 0.10$ となる。励起アクリジニウムイオンと OH^- が², 二ないし三回の衝突で反応することを示している。これに反し励起アクリジンと H_2O との反応は 1000 回以上も衝突しないと起らない。 H_2O の pK_a を形式的に算出して見ると 25°C で 15.7 となり極めて弱い酸であることが分る。したがってその共役塩基である OH^- は非常に強い塩基であり励起アクリジニウムのように弱い酸とも効率よく反応する。Table III から $\log \bar{k}/\bar{k}$ を算出すると各温度であまり差がなく pK^* の温度依存性は K_w の温度依存性が反映されている。

[16], [17] から $[OH^-]$ が小さく $\gamma_{\pm}^2 \bar{k} \tau_0' [OH^-] \ll 1$ の条件が成立すれば, ϕ , ϕ' とともに一定となり $[OH^-]$ に依存しなくなることが知れる。 $[OH^-] < 10^{-4} \text{ mol/l}$ でおよそ ϕ , ϕ' が一定となる。この $[OH^-]$ 領域では

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{1}{1 + \bar{k} \tau_0} \quad [30]$$

$$\frac{\phi'}{\phi_0'} = \frac{\bar{k} \tau_0}{1 + \bar{k} \tau_0} \quad [31]$$

となる。励起状態での反応が観測されるためには $\bar{k} \tau_0$ がある程度の値をもたなければならない。仮りに 1% の変化を検出限界とすれば, $\bar{k} \tau_0 = 0.01$ の系まで反応を追跡できることになるが精度の点で問題がある。 $\tau_0 = 100 \text{ ns}$ の比較的長寿命の塩基を用いたとしても $\bar{k} = 10^5 \text{ s}^{-1}$ つまり $pK^* \approx 9$ が限度であろう。励起状態でより強い塩基になる場合でもその pK^* が実測されるのは強塩基についてのみであり, 弱塩基についてのけい光の滴定曲線は, 吸収スペクトル, その他による基底状態の滴定曲線と一致してしまうのである。さらに弱塩基になってプロ

トン付加が酸性領域で起るようになるとまた励起状態での反応が観測されるようになる。

励起状態の寿命の間に新しい平衡が成立するとか, 新しい平衡に移るという表現をよく聞か, これは誤りであって励起一重項では寿命が短いので拡散を伴う過程が平衡に到達することはあり得ない。励起状態で反応が進行するというのが正しい表現であることがここで述べた例から理解できよう。

非解離性の溶媒中での酸, 塩基性も重要な問題である。溶媒の誘電率が小さいと溶解している酸, 塩基の相対強度があまり大きくなければ酸と塩基は水素結合体を形成する。相対強度が大きくなると水素結合体のほかにも水素結合したイオン対ができる。溶媒の誘電率が大きくなるとイオン対側に平衡がずれ, さらに溶媒分子をとり込んだイオン対が形成される場合もある。これらの平衡を解析すると条件の良い場合には水素結合の二極小ポテンシャルの位置を推定することができる²⁸⁾。

アクリジンはベンゼン中で基底状態では酢酸と水素結合体を形成する。ハロゲン置換酢酸では基底状態においても一部分もしくは大部イオン対になる¹⁷⁾。アクリジンと励起アクリジンの pK の差はおよそ 5 であり, 酢酸とトリクロロ酢酸のそれはおよそ 4 であるから, 励起アクリジン・酢酸の系ではプロトン移動が起りイオン対側に平衡がずれることが期待される。事実この系のけい光スペクトルは水溶液中で得たアクリジニウムイオンのけい光に良く似ていてイオン対の形成が認められる²⁴⁾。イオン対のけい光の他に水素結合体から発するけい光の成分も認められる。励起状態のプロトン移動の速度定数の頻度因子は 10^{13} s^{-1} 程度と考えられ, 拡散過程は含まれないので水素結合体とイオン対は励起状態において平衡になっていると思われる。しかし二つのけい光の ϕ が不明であり, しかも媒体に著しく依存するので詳細は解明されていない。

5. 三重項状態の挙動

三重項状態の塩基性は Förster サイクルをりん光, S-T 吸収に適用することによって概略を知ることができる。しかしアクリジンの場合にはアクリジニウムイオンのりん光, S-T 吸収スペクトルともに測定されていないので, T-T 吸収の水素イオン濃度依存性から求めるほかない。

酸型と塩基型の両方について T-T 吸収スペクトルが分っているとすると, ある異なった二つの波長における吸光度 D^1 , D^2 は

$$D^2 = \varepsilon_a^2 C_a l + \varepsilon_b^2 C_b l \quad [32]$$

$$D^1 = \varepsilon_a^1 C_a l + \varepsilon_b^1 C_b l \quad [33]$$

で表される。C は三重項分子の濃度、 ε は T-T 吸収のモル吸光係数、添字 a, b はそれぞれ酸型、塩基型を示す。l は光路長である。二つの波長は酸型と塩基型の T-T 吸収の極大に選ぶのが一般的である。[32], [33] から

$$C_a = \frac{D^2 \varepsilon_b^1 - D^1 \varepsilon_b^2}{\varepsilon_a^2 \varepsilon_b^1 - \varepsilon_a^1 \varepsilon_b^2} \quad [34]$$

$$C_b = \frac{D^1 \varepsilon_a^2 - D^2 \varepsilon_a^1}{\varepsilon_a^2 \varepsilon_b^1 - \varepsilon_a^1 \varepsilon_b^2} \quad [35]$$

と濃度を求めることができるから ε が既知であれば通常の吸収スペクトルから基底状態の pK を求める方法と何ら変るところではない。一方法として [34], [35] の比をとると

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{D^2 \varepsilon_b^1 - D^1 \varepsilon_b^2}{D^1 \varepsilon_a^2 - D^2 \varepsilon_a^1} \quad [36]$$

となり酸型、塩基型のみのときの吸光度を d_a , d_b とすると $\varepsilon_a^2 = (d_a^2/d_b^2)\varepsilon_a^1$ および $\varepsilon_b^2 = (d_b^2/d_a^2)\varepsilon_b^1$ であるから

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{\varepsilon_b^1}{\varepsilon_a^1} \left[\frac{d_b^2/d_b^1 - D^2/D^1}{D^2/D^1 - d_a^2/d_a^1} \right] \quad [37]$$

が得られる。右辺の括弧の中はすべて実測値である。C_a = C_b つまり C_a/C_b = 1 または C_b/(C_a + C_b) = 0.5 になる pH から pK が求まる。 ε が未知のときは [37] で $\varepsilon_b^2 = \varepsilon_a^2$ を仮定するが誤差の混入は避けられない。Jackson と Porter²⁵⁾ はこのようにして多くの三重項状態の pK を求めた。

d_a を酸型のみの吸収が観測される低い pH での吸光度とすると

$$d_a = \varepsilon_a C l \quad [38]$$

で与えられる。中間の pH では吸光度 d は

$$d = \varepsilon_a C_a l + \varepsilon_b C_b l \quad [39]$$

で与えられる。もし C_a + C_b = C ならば

$$\frac{d}{d_a} = \frac{\varepsilon_a C_a + \varepsilon_b (C - C_a)}{\varepsilon_a C} \quad [40]$$

となり C_a = 0 となる高い pH 領域では

$$\frac{d}{d_a} = \frac{\varepsilon_b C}{\varepsilon_a C} = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_a} \quad [41]$$

となってモル吸光係数の比が求まる。C_a = C_b となる

pH つまり pK に相当するところでは

$$\frac{d}{d_a} = \frac{\varepsilon_a C_a + \varepsilon_b C_b}{2 \varepsilon_a C_a} = \frac{1 + \varepsilon_b / \varepsilon_a}{2} \quad [42]$$

となるから [41] から $\varepsilon_b / \varepsilon_a$ を求め pK が定まる。この方法では C_a + C_b = C 以外の仮定はないが、この条件が成立するには吸光量の相違がある場合や ϕ_{isc} が小さい場合を考えるとかなり難かしい。

アクリジンではアクリジニウムイオンの T-T 吸収が見えないので [42] の特別な場合 $d/d_b = 1/2$ となる pH から pK を求めていて、結果は pK_T = 5.6 となり基底状態と一致した。しかし C_a + C_b = C であるという保証はないので、増感法によりアクリジンのみならず ϕ_{isc} の極めて小さいアクリジニウムイオンの三重項をも作り出し、二つの種の T-T 吸収の変化の pH 低存性から pK を見積ったところやはり pK_T = 5.6 が得られた¹⁰⁾。

三重項状態の寿命が 10⁻⁵s 程度より長いならば酸塩基平衡に到達しているとほぼ見做せるが、寿命の短い場合には個々の速度定数を十分検討しなければならない。

アクリジンの ϕ_t は溶媒、温度に著しく依存するので ϕ_{isc} もまた何らかの影響を受けるであろう。ポリビニルアルコール (PVA) 膜中での ϕ_{isc} の温度依存性が調べられた²⁶⁾。通常の溶媒では温度低下とともに吸収帯が鋭くなり、吸光量が変化するが、PVA 膜では吸収帯の形がほとんど変化せず、吸光量は各温度において等しいとおける。したがってある温度での ϕ_{isc} を求めれば他の温度における ϕ_{isc} は T-T 吸収の閃光初期での吸光度 D_0 から求めることができる。 D_0 と吸光量、その他の量との関係は

$$D_0 = \varepsilon_T [T]_0 d = \varepsilon_T \cdot d \cdot \phi_{isc} \cdot I_{abs} \quad [43]$$

で与えられる。 ε_T は T-T 吸収の分子吸光係数であって PVA 膜中ではアクリジンの濃度が正確には求められないのでエタノール中での極大 440 nm における値 $\varepsilon_T = 18500 \text{ cm}^{-1}$ を PVA 膜中での極大 450 nm における ε_T に等しいと仮定した。 $[T]_0$ は閃光初期の三重項分子の濃度、 d は膜厚である。 I_{abs} は吸光量で光量計により求めた。23°C における ϕ_{isc} は 0.56 と決定された。 τ , D_0 および D_0/τ の温度依存性を Fig. 11 に示す。 τ は温度の下降とともに増大し、低温になると約 14 ns の一定値に近づく。一方 ISC の速度定数に比例する D_0/τ は温度降下により小さくなりやはり一定値に近づく。励起一重項の失活、ISC には温度に無関係な過程と温度に依存する過程の二つが含まれていることが判る。Fig. 4 のエネルギー準位図にあげてある速度定数を使うと

Fig. 11. PVA 膜中でのけい光寿命, 三重項初期生成量の温度依存性.

$$\tau = 1/(k_f + k_d + k_1 + k_2 + k_3) \quad [44]$$

$$\phi_{isc} = (k_1 + k_2 + k_3)\tau \quad [45]$$

となる。\$k_d\$ は ISC 以外の失活過程の速度定数である。低温で一定になる \$\tau\$, \$D_0/\tau\$ の値を \$\tau_0\$, \$D_0^0/\tau_0\$ として、\$k_3\$ の過程のみが温度に依存するとすると

$$\tau_0 = 1/(k_f + k_d + k_1 + k_2) \quad [46]$$

$$D_0^0 = \varepsilon_T d \phi_{isc} I_{abs} \quad [47]$$

となる。\$k_3 = k \exp(-\Delta E/RT)\$ とすると

$$D_0/\tau - D_0^0/\tau_0 = \varepsilon_T d I_{abs} k \exp(-\Delta E/RT) \quad [48]$$

$$1/\tau - 1/\tau_0 = k \exp(-\Delta E/RT) \quad [49]$$

の関係が得られる。実験値は [48], [49] で満足に解析される。\$\Delta E\$ として \$420 \text{ cm}^{-1}\$ が得られ分光学的に求められた \$S_1(\pi, \pi^*)\$ と \$T_3(\pi, \pi^*)\$ のエネルギー差に対応している。極性の高い PVA 中では \$^1(n, \pi^*)\$ は \$S_1(\pi, \pi^*)\$ の失活に寄与し得ないほどに高くなっていると考えられる。ここで得られた頻度因子 \$k\$ の値、\$3.7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}\$ は芳香族炭化水素についてのものと同程度であって \$^1(n, \pi^*)\$ の介入によるスピン-軌道相互作用の増大に起因する ISC を考慮する必要はない。

Förster と Kasper²⁷⁾ がビレンについてエキシマー発光を見出して以来、多くの化合物についてエキシマーの

研究がなされている。アクリジンのエキシマーけい光は一重項の直接励起では観測されていない。しかしエタノール中で T-T 消失による遅延けい光にエキシマーけい光がモノマーけい光とともに明瞭に観測される²⁸⁾。モノマーけい光より約 \$6000 \text{ cm}^{-1}\$ 低波数側にエキシマーけい光は現れ、他の芳香族炭化水素などのエキシマーけい光と似ている。通常のエキシマーけい光は励起一重項にある分子が基底状態の分子と励起二量体を形成することによって生ずるが、遅延けい光の場合には二つの三重項分子の衝突により励起一重項分子と基底状態分子ができることによる。この過程は (6), (7) で示される。励起

一重項のエネルギーが三重項エネルギーの 2 倍以下のときのみ遅延けい光のでる可能性がある。アクリジンはこの条件を満足する。T-T 消失から \$p\$ の確率で励起一重項が生成し、\$q\$ の確率でエキシマーが生成する。\$k_T\$ は三重項分子の衝突の速度定数である。アクリジンのエタノール溶液ではけい光量子収率が小さいので通常の定常光励起では遅延けい光を観測しにくい。閃光法を使用し、しかも三重項増感剤を使用するとアクリジンの三重項を効率良く作ることができる。通常のけい光は閃光の終了と同時に放出されなくなるから適当に時間待ちして遅延けい光を観測すれば区別ができる。増感剤として 2-アセトナフトンを使用した。遅延けい光強度は三重項分子の濃度の二乗に比例するので (6), (7) のような二分子過程に起因することは明らかである。\$p\$ の値は T-T 吸収、遅延けい光の解析から求めることができる²⁹⁾。遅延けい光強度 \$I_{DF}\$ は

$$I_{DF} = \alpha \phi_F p k_T [T]^2 \quad [50]$$

で表される。\$\alpha\$ は装置、実験条件により決る定数、\$[T]\$ は三重項分子の濃度である。[50] を T-T 吸収の吸光度 \$D\$, モル吸光係数 \$\varepsilon_T\$, セルの光路長 \$d\$ を用いて書直すと

$$I_{DF} = \alpha \phi_F p k_T [D/\varepsilon_T d]^2 \quad [51]$$

となる。また閃光照射での通常けい光の全強度は

$$\int I_F dt = \alpha \phi_F I_{abs} \quad [52]$$

で与えられる。[43] から [52] を用いて \$I_{abs}\$ を消去すると

$$D_0 = \frac{\varepsilon_T d \phi_{isc}}{\alpha \phi_F} \int I_F dt \quad [53]$$

となり α をも消去することができる。

$$\frac{\int I_{\text{D}} dt}{\int I_{\text{F}} dt} = \frac{\phi_{\text{ISC}} p k_{\text{T}}}{\varepsilon_{\text{T}} d} \frac{\int D^2 dt}{D_0} \quad [54]$$

このように p はすべて測定可能な量で表すことができる。 $k_{\text{T}} = 3.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\phi_{\text{ISC}} = 0.27$ を使って $p = 0.14$ と求められた。 q の値はエキシマーけい光の量子収率が測定できないので求めることはできない。

T-T 消失による遅延けい光はピレンについて詳細に研究されたので P-型と呼ばれる。これに対してエオシン、プロフラビンなどの三重項、励起一重項状態間のエネルギー差の小さい分子で見られる遅延けい光はエオシンの E をとって E-型と呼ばれ、熱的に三重項から励起一重項に励起されることによるけい光であって一分子過程である³⁰⁾。両者は遅延けい光強度の励起光強度依存性、三重項分子の濃度依存性を見ることで区別できる。

異種分子の三重項間の T-T 消失による遅延けい光も多くの場合に観測されている。アクリジン-アントラセン系のように励起一重項のエネルギーが近い場合には混合 T-T 消失による両者の遅延けい光が観測される。アクリジン-エオシン系のように励起一重項エネルギーが離れているときは混合 T-T 消失によりエネルギーの低いエオシンの遅延けい光が増強されるのみである。アクリジンの励起一重項が生成してもただちにエオシンへエネルギー移動が起るためと考えられる²⁸⁾。

6. アクリジンの光化学反応

光化学の研究の進めかたとして素反応を主体とするものと最終生成物を主体とするものとに大別されよう。ここでは前者の立場に立ったアクリジンの光化学反応について述べる。

アクリジンは溶媒から水素を引抜いてアクリダンもしくはその置換体になる。この反応は多数研究されているが研究者により見解が異なっていた。エタノール溶液中で排気系に酸素を添加するとアクリジン消失の速度が大幅に減少する。酸素は三重項状態を失活するが励起一重項はこの場合寿命が非常に短いためほとんど失活されない。したがって反応経路が少くも二つあることを示す³¹⁾。Kellman と Dubois³²⁾ はメタノール溶液中でピアセチルのりん光がアクリジンによる消光を受け Stern-Volmer 式で解析できることを示した。ピアセチルの三重項はアクリジンの $n-\pi^*$ 三重項と $\pi-\pi^*$ 三重項の中間の準位にあるから $\pi-\pi^*$ 三重項へのエネルギー移動が起っていることになる。ピアセチル増感では光還元反応は

全く起らない。 $n-\pi^*$ 三重項 T-T エネルギー移動の可能なベンゾフェノン、アセトフェノンでは反応の量子収率が增大する。これらのことからアクリジンの最低 $\pi-\pi^*$ 三重項は反応に関与せず、反応状態は $n-\pi^*$ 三重項であり、この他に最低励起一重項も反応状態であろうと結論した。

一方 Vaner Donckt と Porter³³⁾ はイソプロパノール溶液について研究した。彼らは閃光法をも併用しベンゾフェノンによる反応の促進は T-T エネルギー移動の結果起ったのではなく、ベンゾフェノンが光化学的にイソプロパノールから水素を引抜いて生成したケチルラジカルと基底状態にあるアクリジンとの間の水素交換反応によりアクリジンの半還元体が生成するためであることを示した。 $n-\pi^*$ 三重項にエネルギー移動を起させることが可能な光化学的に不活性な増感剤を用いても反応は促進されないし、むしろ増感剤による内部消光効果により見かけの量子収率は減少している。したがって $n-\pi^*$ 三重項は反応状態ではなく、Kellman と Dubois による最低三重項は反応状態ではないという結論は正しいから、反応状態としては最低励起一重項だけしか考えられないと彼らは結論した。

エタノール溶液中でアクリジンの三重項エネルギーがエオシン三重項に移動することが明らかにされた。しかし光還元反応はエオシン添加によって全く影響を受けない。したがってアクリジンの最低三重項状態はエタノールを溶媒に用いた場合でも反応に関与しないことが判った³⁴⁾。

Wilkinson と Dubois³⁵⁾ はエタノール溶液を用いてけい光のヨードイオンによる消光と、アクリジンの消失および光還元体の生成の量子収率の減少とを比較した。これらのヨードイオンの存在しないときと存在するときの比は実験誤差の範囲内で一致している。つまりけい光の消光された分だけ光還元反応も減少する。したがってけい光状態すなわち最低励起一重項のみが反応状態であると結論した。

異なった研究者によって得られた結論は一致している点もあるが食い違い部分も多い。この食い違いは研究者によってまちまちの溶媒を使用していることに一部の原因がある。アルコールの種類によって反応の様相が若干変わってくるのが後に明らかにされた。

アクリジンの光還元反応には二つの別々な初期過程があることが閃光法により明らかにされた³⁶⁾。一つは半還元体が中間体として生ずるものでラジカル機構と呼ばれる。他はアクリダンまたは類似化合物が生ずる場合で中間体の検出は通常の閃光法では不可能であり、分子機構

Table IV.

溶 媒	ϕ_M^S	ϕ_R^S	ϕ_M^T	ϕ_R^T	ϕ_{total}
メタノール	0.027 (20)	0.039 (30)	0.006 (5)	0.057 (45)	0.128
エタノール	0.043 (30)	0.067 (55)	0	0.019 (15)	0.129
n-プロパノール	0.030 (35)	0.036 (40)	0	0.022 (25)	0.088
イソプロパノール	0.031 (35)	0.058 (65)	0	0	0.089

と呼ばれる。

小泉ら⁸⁷⁾は4種のアルコールを用いて閃光法、定常光法を併用し機構別、反応状態別の光還元量子収率を測定した。 ϕ_M^S , ϕ_R^S をそれぞれ励起一重項で起る分子機構、ラジカル機構による量子収率、 ϕ_M^T , ϕ_R^T を三重項での分子機構、ラジカル機構の量子収率とする。排気系では全収率 $\phi_M^S + \phi_R^S + \phi_M^T + \phi_R^T$ が測定される。空気溶存系で酸素が半還元体を急速にアクリジンに酸化してしまうので分子機構のみ、すなわち $\phi_M^S + \phi_R^S$ が測定される。ピアセチルを排気系に添加した場合、ピアセチルの高濃度における収率の変化をピアセチル濃度0に補外して励起一重項で起る収率 $\phi_M^S + \phi_R^S$ が求められる、また空気溶存系で同様なことを行えば ϕ_M^S のみが得られる。これらの測定から ϕ が個別に求められる。結果を Table IV に示す。()内の数値は全反応に対する個別反応の百分率である。

イソプロパノール溶液については三重項での反応はない。Vander Docket と Porter の結論はイソプロパノールについてのみ正しい。他のアルコールについてまで結論を広げることではできなかったわけである。メタノールでは三重項における反応が半分を占め Kellmann と Dubois の結論も正しかったのである。ベンゾフェノン添加の効果を T-T エネルギー移動による増感反応としたのは閃光法を併用しなかったための誤りであった。Wilkinson と Dubois がエタノール溶液で励起一重項のみが反応状態であるとしたのは三重項での反応が全体の15%と少ないことと、けい光が消光されれば三重項の生成も減少するという可能性を無視したことによる。なぜアルコールの種類によりこのような違いができるの是不明であるが、よくあることである。

アルコール類では $\pi-\pi^*$ 最低三重項状態は反応状態とはなり得なかった。しかし溶媒によっては $\pi-\pi^*$ 三重項も反応に関与する場合がある⁸⁸⁾。テトラヒドロフラン中でもアクリジンの光還元反応が起る。排気系での量子収率は0.36、空気溶存系では0.12とアルコールの場合に比しかなり大きい。0.12は分子機構によるものであり、0.36と0.12の差0.24はラジカル機構による。10⁻⁴Mのアクリジンと10⁻²Mのピアセチルを含むテトラヒド

ロフラン溶液でピアセチルのみを励起するとピアセチルのりん光は完全に消光されアクリジンへの T-T エネルギー移動が起っている。この系で光還元反応が起るので最低三重項も反応状態になっていることが判る。この系で量子収率は0.06と求められた。空気溶存系では酸素によりピアセチルの三重項アクリジンの三重項ともに消失するので反応は起きない。またベンゼン溶液中のアクリジンのアクリダンによる光還元は最低三重項を経由して起っていることが見出されている^{89,40)}。ベンゼン溶液、水溶液ではアクリジンのみでは光反応は起らない。

7. お わ り に

アクリジンの励起状態という狭い主題でも未解決な問題が多く残っているし、ここでは述べなかった研究例もある。またアクリジンに限定したために紹介できなかった励起分子の挙動についての他の興味ある事実も多い。

文 献

- 1) F. Dörr and M. Held: *Angew. Chem.* **72**, 287 (1960).
- 2) Th. Förster: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951) p. 140.
- 3) J. H. Chapman, Th. Förster, G. Kortüm, E. Lippert, W. H. Melhuish, G. Nebbia, and C. A. Parker: *Z. Anal. Chem.* **197**, 431 (1963); *Appl. Spectrosc.* **17**, 171 (1963).
- 4) D. F. Evans: *J. Chem. Soc.* **1957**, 1351.
- 5) J. N. Murrell: *Mol. Phys.* **3**, 319 (1960).
- 6) K. Kikuchi, K. Uji-ie, Y. Miyashita and H. Kokubun: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 879 (1977).
- 7) 笠間邦彦, 菊地公一, 国分 決: 日化第36春季年会予稿集 I. p. 475 (1977).
- 8) J.-Ph. Grivet: *Chem. Phys. Lett.* **11**, 267 (1971).
- 9) L. Goodman and R. W. Harrell: *J. Chem. Phys.* **30**, 1131 (1951).
- 10) 西田善行, 菊地公一, 国分 決: 日化第36春季年会予稿集 I. p. 475 (1975).
- 11) S. Yamamoto, K. Kikuchi and H. Kokubun: *Chem. Lett.* **1976**, 65; *J. Photochem.* **5**, 467 (1976).

- 12) S. Kobayashi, K. Kikuchi and H. Kokubun: Chem. Phys. Lett. **42**, 494 (1976).
- 13) S. J. Strickler and R. A. Berg: J. Chem. Phys. **37**, 814 (1962).
- 14) J. B. Birks and D. J. Dyson: Proc. Roy. Soc. **A 275**, 135 (1963).
- 15) E. J. Bowen, N. J. Holder and G. B. Woodger: J. Phys. Chem. **66**, 2491 (1962).
- 16) Th. Förster: *Fluoreszenz Organischer Verbindungen* (Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951) p. 156.
- 17) N. Mataga and S. Tsuno: Bull. Chem. Soc. Jpn. **30**, 368 (1957).
- 18) W. H. Melhuish: J. Phys. Chem. **64**, 762 (1962).
- 19) H. Kokubun: Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 919 (1969).
- 20) E. Lippert and F. Moll: Z. Elektrochem. **58**, 718 (1954).
- 21) A. Weller: Z. Elektrochem. **61**, 956 (1957).
- 22) D. F. Othmer and M. S. Thakar: Ind. Eng. Chem. **45**, 589 (1953).
- 23) H. Baba, A. Matsuyama and H. Kokubun: Spectrochim. Acta **25A**, 1709 (1969).
- 24) H. Kokubun: Z. Physk. Chem. N. F. **13** 386 (1957).
- 25) G. Jackson and G. Porter: Proc. Roy. Soc. **A 260**, 13 (1961).
- 26) K. Kikuchi, K. Uji-ie, Y. Miyashita, H. Kokubun: Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 879 (1977).
- 27) Th. Förster and K. Kasper: Z. Phys. Chem. N. F. **1**, 275 (1954).
- 28) K. Kikuchi, H. Kokubun and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 1527 (1971).
- 29) K. Kikuchi, H. Kokubun and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 1545 (1968).
- 30) C. A. Parker: *Photoluminescence of Solutions* (Elsevier, Amsterdam, 1968).
- 31) S. Kato, S. Minagawa and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **37**, 1026 (1962).
- 32) A. Kellmann and J. T. Dubois: J. Chem. Phys. **42**, 2518 (1965).
- 33) E. Vander Donckt and G. Porter: J. Chem. Phys. **46**, 1173 (1966).
- 34) A. Kira, Y. Ikeda and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1673 (1966).
- 35) F. Wilkinson and J. T. Dubois: J. Chem. Phys. **48**, 2651 (1968).
- 36) A. Kira, S. Kato and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1221 (1966).
- 37) M. Koizumi, Y. Ikeda and H. Yamashita: Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 1056 (1968).
- 38) Y. Miyashita, S. Niizuma, H. Kokubun and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 3435 (1970).
- 39) S. Niizuma, Y. Ikeda and M. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 2249 (1967).
- 40) A. Kira and M. Koizumi: *ibid.* **40**, 2486 (1967).