綜説と解説

螢光スペクトルによる励起分子の研究

国 分 決*

(昭和34年2月25日受理)

Studies on the Electronically Excited Molecules by the Method of Fluorescence Spectrum

Hiroshi KOKUBUN

緒 言

芳香族化合物の物理化学的性質，例えば酸度，塩基度，双極子能率等はその分子の電子構造に大きく左右される．基底状態にある分子と光を吸収して励起状態にある分子とでは電子構造が違うから，その性質も大いに違うことが期待される．今 *p*-ニトロ-*N,N*-ジメチルアニリンの双極子能率を考えてみよう．

最も簡単にはこの分子の波動関数を極限構造 I, II に対応する波動関数で表わすと，基底及び励起状態についてそれぞれ

$$\begin{aligned}\Psi_g &= a\Psi_I + b\Psi_{II} \\ \Psi_e &= b\Psi_I - a\Psi_{II} \quad a > b\end{aligned}$$

となる．励起状態ではジメチルアミノ基からニトロ基の方向へ電荷が移る．分子骨格に起因する能率には変化がないから励起によつて双極子能率は著しく増すと考えられる．

複雑な分子では光励起によつて大きな骨格構造の変化は起らないから，励起分子に関する研究は電子構造の違いだけによつて生ずる性質の変化について有益な知見を与える．しかし通常の光源で目的の系を照射しても励起分子の濃度は極めて僅かであつて基底分子の研究に用いたような方法をそのまま励起分子に適用することはできない．最近発達した閃光光化学の方法を用いれば励起分子の濃度を高めることができるが一般的方法ではない．

一般に螢光は最低の励起状態から出る¹⁾ものであるから，螢光性の化合物についてはその様子を調べることに

よつて少くとも最低の励起状態にある分子についての研究ができる．螢光の測定を手段とした励起分子の研究は Förster²⁾ が励起芳香族アミノ化合物の強アルカリ溶液中に於けるプロトン解離を報告したのが最初である．以後酸，塩基の解離平衡だけでなく，水素結合形成の平衡，双極子能率，水素結合を通してのプロトン移動等が報告されている．以下に水溶液をも含めて励起分子と溶媒との相互作用という形で最近の研究を紹介する³⁾．

水溶液中における励起分子の挙動

最も簡略化したエネルギー準位図で，ある酸 *HA* の解離を考えてみよう．Fig. 1 の ΔH , ΔH^* はそれぞれ

Fig. 1 酸 *HA* とその共役塩基 *A* のエネルギー準位図

- 酸解離で螢光，吸収が red shift する．
- 変化しない．
- blue shift する．

* 東京工業大学無機化学教室

- 1) アズレン及びそのメチル誘導体では二番目の励起状態から螢光が出るが，最低の励起状態からの螢光は全く観測されない．

M. Beer and H. C. Longuet-Higgins: *J. Chem. Phys.* **23**, 1390 (1955)

G. Viswanath and M. Kasha: *J. Chem. Phys.* **24**, 574 (1956)

- 2) Th. Förster: *Naturwiss.* **36**, 186 (1949)

基底及び励起状態に於ける酸解離のエンタルピー変化であり、 E_{HA} , E_A は酸 HA 及びその共役塩基 A の最長波長吸収帯の 0-0 遷移に相当する励起エネルギーである。すると $\Delta H - \Delta H^* = E_{HA} - E_A$ が成立つ。エントロピーが基底、励起状態で変化しないと考えると

$$pK - pK^* = \frac{E_{HA} - E_A}{2.3RT} \quad (1)$$

となる。a) の場合は $E_{HA} - E_A > 0$ であり、励起状態でより強い酸となる。芳香族のオキシ、アミノ化合物がこれに相当する。b) は $E_A - E_{HA} = 0$ であり酸の強さには変化がない。ピリジン、キノリン等はこれに近い。アクリジン、アクリドン等は c) の場合であり $E_{HA} - E_A > 0$ となる。即ちより弱い酸となる。

このように吸収、蛍光スペクトルの変化から励起状態にある酸の強さを予測することができる。実験的には蛍光スペクトルの pH 依存性を調べるることによつて一応目的を達することができるわけであるが、励起分子の寿命 10^{-8} sec 程度の短い時間にプロトン解離、附加が行われねばならないので必ず成功するわけではない。

K. Weber⁴⁾ はナフチオナート水溶液の蛍光が中性からアルカリ性になるに従つて青色から緑色に変化するが、そのとき吸収スペクトルには変化がないことを見出した。この現象に対する意味づけが Förster²⁾ によつてなされた。彼は 3-アミノピレン-5, 8, 10-トリスルホン酸についても吸収スペクトルの変化を伴わない蛍光の変化が起ることを見出し、この変化はアルカリ性が増すにつれて $R-NH_2^*$ から発する蛍光が減少し、 $R-NH^+*$ からの蛍光が増すものと考えた。即ち励起状態に於てプロトンの解離が行われるものとした。その後他のピレン誘導体、ナフタレン誘導体について同様のプロトン解離を報告している⁵⁾。

水溶液ではアルカリ濃度を大にしても基底状態では $R-NH_2$ のプロトン解離することはできない。しかし Bonitz と Förster⁶⁾ はナトリウムアミドを加えた液安溶液で 3-アミノピレン-5, 8, 10-トリスルホン酸及びその N -メチル誘導体の吸収、蛍光スペクトルを測定し、これらの化合物のアルカリ水溶液で見出される蛍光スペクトルは RNH^+* のものであることを確かめた。又ナトリウムアミドを過剰にすると RNH^+* はさらに RN^{2+} に逆解離する。これらの結果から考えて蛍光の測定は非常に弱い酸、塩基の研究に大変役立つであろう。スペクトルの変化が a) もしくは c) の型であつても吸収の変化を伴わない蛍光変化が必ずしも観測されるわけではない。Förster らによつて見出された例ではいずれも pH

領域の両端で蛍光変化が起つている。

Weller⁷⁾ はこの問題を定量的に取扱つた。 β -ナフトールの蛍光、吸収スペクトルはともにプロトン解離で red shift するから励起ナフトールは基底状態にあるものよりも強い酸となる。 β -ナフトールの紫外の蛍光と β -ナフトラートイオンの青色の蛍光の pH による変化を図示すると Fig. 2 の如くなる。

Fig. 2 β -ナフトール水溶液の紫外、及び青色蛍光の pH による量子収率変化

実線: 25°C

点線: 45°C

(A. Weller, 1955)

pH=1 くらいから青色蛍光が増加しはじめ、紫外蛍光が減少してくる。pH=4~7 の範囲では両方の蛍光の量子収率は一定である。 β -ナフトールの pK は 9.49 (25°C) であるから基底状態に於ける解離は pH>7 では問題にならない、従つて励起 β -ナフトールが次の図式に従つて反応すると考えられる。

n_e , n_L はそれぞれ蛍光放出、無輻射遷移の確率、 $\bar{k}$ は protolytic reaction の速度定数である。すると紫外及び青色蛍光の相対量子収率は pH の函数として次のように表わされる。

3) この方面の綜説

小泉正夫, 化学と工業, 7, 14 (1954).

一般的な参考書

a) Th. Förster: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.

b) C. Reid: Excited State in Chemistry and Biology, London, 1957.

4) K. Weber: Z. Physik. Chem. B15, 18 (1931).

5) Th. Förster: Z. Elektrochem. 54, 42, 531 (1950).

6) E. Bonitz and Th. Förster: *ibid.* 56, 137 (1952).

7) A. Weller: *ibid.* 56, 662 (1952).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + k'\tau}{1 + k\tau + k'\tau'} \quad (k' = \overrightarrow{k\tau} [\text{H}_3\text{O}^+]) \quad (2)$$

$$\frac{\eta'}{\eta'_0} = \frac{\overrightarrow{k\tau}}{1 + k\tau + k'\tau'} \quad (3)$$

η_0 は螢光変化が起つていないときの紫外螢光の量子収率で $\eta_0 = n_e/(n_e + n_L)$ であり, $\tau = 1/(n_e + n_L)$ は平均寿命である. ' をつけたものは青色螢光に関したものである. pH=7~4 の間では η/η_0 も η'/η'_0 も一定であるから $k'\tau' \gg 1$, 即ちここでは (1) の逆反応は始んど進まない.

$$\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{\text{const}} = \frac{1}{1 + \overrightarrow{k\tau}}, \quad \left(\frac{\eta'}{\eta'_0}\right)_{\text{const}} = \frac{\overrightarrow{k\tau}}{1 + \overrightarrow{k\tau}}$$

の 2 式から $\overrightarrow{k\tau}$ の大きさを求めることができる. さらに

$$K = \frac{\overrightarrow{k}}{\overrightarrow{k'}} = \frac{\overrightarrow{k}}{k'} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

であるから, $\tau = \tau'$ と仮定し,

$$\overrightarrow{k\tau} = k'\tau'$$

即ち

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{2 - \left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)_{\text{const}}}, \quad \left(\frac{\eta'}{\eta'_0}\right)_{\text{const}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\eta'}{\eta'_0}\right)_{\text{const}}}$$

となるとき pH を求めるとそれが励起ナフトールの pK に相当する.

こうして求めた pK^* と $\overrightarrow{k\tau}$ の値を他のナフトールについて得られたものと一緒に Table 1 に示す.

Table 1

化 合 物	$pK^* (25^\circ\text{C})$	$\overrightarrow{k\tau} (25^\circ\text{C})$
β -ナフトール	2.82	0.38
α -ナフトール	2.50	1.78
2-ナフトール-5-スルホン酸	1.36	17.1

三種のナフトールについて平均寿命を $\tau = \tau' = 10^{-8} \text{sec}$ と仮定すると $\overrightarrow{k}$ は一定で, $\log \overrightarrow{k} = \log K^* + 10.6$ という関係があることが判つた. H_3O^+ とアニオンの会合速度はアニオンの種類によらない. $\log \overrightarrow{k} = 10.6$ という値は拡散支配によるイオン反応のときに期待される速度定数と一致する.

Weller⁸⁾ はさらにこの問題を詳細に検討している.

(2), (3) 式は定常状態についてのみ厳密に成立するものである. 励起分子の近傍を考えると初めは一樣に分布していた H_3O^+ が解離過程の間に RO^* の近くでは H_3O^+

の濃度が小さいような定常分布に変わる. この両分布は解離してできた RO^* がその反応容積内に存在している H_3O^+ と即座に反応して ROH^* と H_2O ができるために起るものと考えられる. 従つて ROH^* の解離はその反応容積 v 内に H_3O^+ が存在していないときに妨害を受けずに起る. この確率 w を考慮に入れて (2) 式を変形すると

$$\frac{w}{\eta/\eta_0 - 1} = \frac{1}{\overrightarrow{k\tau}} + \frac{1}{k} \frac{\tau'}{\tau} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (4)$$

を得る.

$$w = \exp(-v) \cdot \left(\frac{N[\text{H}_3\text{O}^+]}{1000} \right), \quad v = 4\pi R_0^2 \sqrt{D\tau'}$$

である. $w=1$ とおくと $[\text{H}_3\text{O}^+]$ の大きいところで

$\frac{1}{\eta/\eta_0 - 1}$ との直線関係がくずれる. もつと厳密な議論もなされているが, 原報^{8), 9)} を参照されたい. 上の実験に緩衝液を用いると事情が少し異なってくる¹⁰⁾. 例えば酢酸-酢酸ソーダ緩衝液を用いるとその中に存在している酢酸イオンが ROH^* のプロトンを奪い解離を促進する.

の反応が起る. B^- を緩衝液の形で加えて同一 pH で B^- の濃度を増して行くと紫外螢光の量子収率は減少し青色螢光のは増大する. このとき

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \frac{\overrightarrow{k\tau} + k_b\tau [\text{B}^-]}{1 + \overrightarrow{k\tau'} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_a\tau' [\text{HB}]}} \quad (5)$$

$$\frac{\eta'}{\eta'_0} = \frac{1}{1 + \frac{1 + \overrightarrow{k\tau'} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_a\tau' [\text{HB}]}{\overrightarrow{k\tau} + k_b\tau [\text{B}^-]}} \quad (6)$$

となる. $\overrightarrow{k\tau'} [\text{H}_3\text{O}^+]$, $k_a\tau' [\text{HB}]$ が 1 に比し省略できるような pH, $[\text{HB}]$ の範囲では, (5), (6) は

$$\frac{\eta_0}{\eta} - 1 = \frac{\overrightarrow{k\tau} + k_b\tau [\text{B}^-]}{\eta_0/\eta' - 1}$$

となり, これから k_b が求まる. ここでも ROH^* と P^- の衝突のうち RO^* と HB になる場合の確率 γ が求められた. Table 2 がそれらの結果である.

8) A. Weller: *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **3**, 238 (1955).

9) A. Weller: *ibid.* **13**, 335 (1957).

10) A. Weller: *Z. Elektrochem.* **58**, 849 (1954).

Table 2

B ⁻	p <i>K</i>	log <i>k_b</i> #	<i>γ</i> #
HCOO ⁻	3.75	9.38	0.22
CH ₃ COO ⁻	4.75	9.46	0.32
C ₂ H ₅ COO ⁻	4.87	9.45 ₅	0.33
C ₃ H ₇ COO ⁻	4.82	9.44	0.33

ここに与えた数値は原報所載のものと異なるが、これは τ の直接測定の結果を考慮して修正を加えたものである。(著者への私信による)

この確率は塩基の強さに支配されるようである。OH⁻の場合だと $pK_{H_2O}=15.7$ で大変強い塩基であるから γ は恐らく殆んど 1 であろう。H₂O が塩基の場合では $pK_{H_3O^+}=-1.7$ でこれは非常に弱い塩基であるから γ は小さいであろう。事実 $ROH^*+H_2O \rightarrow RO^-+H_3O^+$ という反応は 3000 回の衝突に 1 回の割合で起る。

励起状態で生じた RO^{-*} は蛍光を放出して RO⁻ に脱活されるが、これは

の反応ですぐ ROH に戻る。通常の光源で励起した場合には RO^{-*} の濃度が小さいから、光照射を続けながら吸収を測定しても RO⁻ の増加に起因する吸収スペクトルの変化は認められない。しかし閃光光化学の方法を用いると RO^{-*} の濃度を充分高めることができるため、

Fig. 3 3-オキシシレン-5,8,10-トリスルホン酸水溶液の吸収スペクトル
a) pH=0, ROH; b) pH=13, RO⁻;
c) pH=5.5, ROH+2.2% RO⁻;
d) pH=5.5, 光照射, ROH+4.5% RO⁻
(K. Breitschwerdt et al., 1956)

これが認められる¹¹⁾. 3-オキシシレン-5,8,10-トリスルホン酸の、10⁻⁴ Mol/l, pH=5.5 の水溶液に 1.5×10⁻⁸ Einstein/sec の光を照射すると RO⁻ の濃度が 2.3×10⁻⁶ Mol/l だけ増加する。この結果は (III) の *k* が 10¹⁰ であることに相当する。Fig. 3 にこの様子を示す。

これ迄の芳香族オキシ化合物についての例では蛍光変化が酸性領域で起るから

の型のプロトン解離は問題にならなかった。しかしアルカリ領域で起る場合には、先の

の型よりも OH⁻ が関与した方が重要となる。アクリジンの蛍光、吸収はプロトン附加によつて大きな red shift が起るから、これは c) 型に属し、励起状態でより強い塩基となる。その shift の大きさから *pK* は 5 ぐらい増大すると考えられる。*pK* は 5.6 であるから *pK*^{*} は 10~11 程度になる。これについての定性的な観測は既に行われていたが^{12),13)}, Weller¹⁴⁾ は定量的な研究を行った。

緩衝液を用いないでアクリジン水溶液の蛍光の pH 依存性を観測すると pH=13 ぐらいから青色のアクリジン分子の蛍光の他に緑色のアクリジニウムイオンに基く蛍光成分が現われ始める。pH=10 で青色蛍光は約 10% 減少し、その分だけ緑色蛍光が増す。それから量子収率一定の経過をたどり、さらに基底状態に於けるアクリジニウムイオン生成が起る。NH₄⁺ を緩衝液の形で加え、pH を一定にしてその濃度を増すと、それとともに緑色蛍光の収率が増す。これらの様子は β-ナフトールの場合と非常に似ている。ただ反応の形式が

に変わっただけである。そこで前と同様な解析を行い、25℃で $k_w=8.4 \times 10^6$, $k'=1.85 \times 10^{10}$, $\gamma'=0.40$, $pK^*=10.65$, $k_a=5.69 \times 10^8$ を得ている。 γ' の値から A^{*} と OH⁻ は 2,3 回衝突して 1 回反応することが判る。アクリジンはナフトールに比し分子が大きいから立体的な影

- 11) K.K. Breitschwerdt, Th. Förster and A. Weller: *Naturwiss.* **43**, 443 (1956).
- 12) N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 373 (1956).
- 13) H.-H. Perkampus and Th. Rössel: *Z. Elektrochem.* **60**, 1102 (1956).
- 14) A. Weller: *ibid.* **61**, 956 (1957).

響によつてやや小さな γ' をとると考えている。

これ迄述べた 2 例は a), c) 型に属する場合の螢光変化がそれぞれ酸性, アルカリ性領域で起つた場合であつて, 各反応の速度定数を見積ることができた。この逆の場合の例¹⁵⁾ を以下に述べる。アクリドンは 9-ヒドロキシアクリジンの異性体であるが, 他のオキシアクリジンと違つてその酸度, 塩基度は非常に弱い。Fig. 4 に見られる如くプロトン付加によつて螢光, 吸収ともに red shift するから, c) 型に属する酸性領域で起る螢光変化が観測されよう。

Fig. 4 アクリドンの吸収, 螢光スペクトル

----- 濃硫酸
 ————— 50% 水-エタノール
 - · - · - 50% 水-エタノール + 0.2N NaOH

アクリドンの 50% 水-アルコール溶液で過塩素酸を加えて H_3O^+ 濃度を变化させると吸収スペクトルの変化が起るより先に螢光スペクトルの変化が起り始める。 $\text{CH}_3\text{O}^+=0.01 \text{ Mol/l}$ くらいからアクリドン分子の紫色螢光が減少し始め, 同時に青色のアクリドンカチオンの螢光が現われ出す。 $\text{CH}_3\text{O}^+=1 \text{ Mol/l}$ では殆んど青色螢光だけが存在する。この CH_3O^+ では吸収の変化は極めて小さい。途中で両者の螢光強度が変化しないような領域は存在しない。この場合の反応図式はアクリドンを R とすると

である。これからアクリドン及びアクリドンカチオンの螢光の相対量子収率の変化として

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 + \overleftarrow{k}\tau'}{1 + \overleftarrow{k}\tau' + \overrightarrow{k}\tau [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (7)$$

$$\frac{\eta'}{\eta_0'} = \frac{\overrightarrow{k}\tau [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + \overleftarrow{k}\tau' + \overrightarrow{k}\tau [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (8)$$

を得る。 $\eta_0 = n/(n_e + n_L)$, $\tau = 1/(n_e + n_L)$ である。この場合螢光の shift は 1200 cm^{-1} であつて比較的小さいため, 二つの螢光成分が同時に観測される。従つて実験で観測される螢光強度は

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1 + \overleftarrow{k}\tau' + \alpha \overrightarrow{k}\tau [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + \overleftarrow{k}\tau' + \overrightarrow{k}\tau [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\eta}{\eta_0} + \alpha \frac{\eta'}{\eta_0'} \quad (9)$$

で表わされる。 α は二つの螢光の量子収率の比である。 $\alpha = \eta_0'/\eta_0$ 。単色光で螢光強度を観測した場合には, α は分光量子収率の比 $\alpha' = F'(\nu)/F(\nu)$ で置き換えねばならぬ。 $\alpha' = 1$ の波数においては螢光強度は不変なはずである。事実 Fig. 5 にはこのような点が認められる。

Fig. 5 50% 水-エタノール溶液に於ける種々の CH_3O^+ のときのアクリドンの螢光スペクトル

————— $\text{CH}_3\text{O}^+=0$, $\text{C}=0.109$
 ----- $\text{C}=0.505$, - · - · - $\text{C}=1.00 \text{ Mol/l}$

(9) 式を変形すると

$$\frac{I_0/I - 1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\overrightarrow{k}\tau}{1 + \overleftarrow{k}\tau'} - \alpha \frac{\overrightarrow{k}\tau}{1 + \overleftarrow{k}\tau'} \cdot \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

という $(I_0/I - 1)/[\text{H}_3\text{O}^+]$ と I_0/I の間に直線関係が得られるから $\overrightarrow{k}\tau/(1 + \overleftarrow{k}\tau')$, α を評価することができる。アクリドンでは 20°C に於て $\overrightarrow{k}\tau/(1 + \overleftarrow{k}\tau') = 8.6$ である。個々の速度定数の値も $K^* = \overrightarrow{k}/\overleftarrow{k}$ もこの場合には, たとえ τ, τ' の値を知つたとしても正確には得られない。しかし

15) H. Kokubun: *Naturwiss.* **44**, 233 (1957); *Z. Elektrochem.* **62**, 599 (1958).

$$\frac{1}{k\tau} + \frac{\overleftarrow{k}\tau'}{k\tau} = \frac{1}{8.6} \quad \text{から} \quad K^* = 0.12 \frac{\tau}{\tau'} - \frac{1}{k\tau'}$$

とおけるから $\tau = \tau'$ と仮定すると $K^* > 0.12$, $pK^* > 0.92$ を得る. 吸収スペクトルの変化から $pK = -0.6$ が得られた. 従つて励起状態に於て塩基度がかなり増していることが判る. A^* と H_3O^+ の衝突から AH^{+*} ができる反応は前のナフトール, アクリジンの例から考えると, かなりの確率で起るとみてよいであろう. $\overleftarrow{k}\tau > 8.6$ であり, $\tau \approx 10^{-8} \text{ sec}$ であるから, $\overleftarrow{k}$ は少くとも 10^9 にはなる. 実際は前の 2 例の如く 10^{10} 程度であろう. すると $K^* = 0.12 \frac{\tau}{\tau'}$ とする近似は大した誤差を与えない. τ, τ' の実測値は得られていないが τ/τ' という比は次の関係から求めることができる.

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{\eta_0}{\eta_0'} \cdot \frac{\tau_e}{\tau_e'}$$

η_0/η_0' は容易に実測でき, この場合 1.0 を与えた. 自然寿命の比 τ_e/τ_e' は吸収スペクトルから

$$\frac{1}{\tau_e} = 2.88 \cdot 10^{-9} n^2 \int_0^\infty \frac{(2\nu_0 - \nu)^3}{\nu} \varepsilon(\nu) \alpha \nu^{16} d\nu$$

という関係を使つて得られる. ここで n は溶媒の屈折率, $\varepsilon(\nu)$ は波数 ν に於ける分子蛍光係数, ν_0 は 0-0 遷移の波数である. $\tau_e = 1.28 \times 10^{-8}$, $\tau_e' = 2.78 \times 10^{-8} \text{ sec}$ であった. これらから K^* の改良値として 0.055, $pK^* = 1.26$ と求められた. $E_{HA} - E_A = -1000 \sim -1200 \text{ cm}^{-1}$ であつて, これは pK の差で 2.2~2.6 に相当する. 測定は 50% アルコール溶液について行われ, イオンの活動度を考慮していないから shift の大きさから期待される pK の差を実測と厳密に比較しても意味がない.

アクリドンはアルカリ性溶液ではプロトン解離を起してアニオンとして存在する. このとき吸収, 蛍光ともに red shift するから励起状態でプロトンを離しやすい. これは定性的に確かめられている. しかしこの場合もたとえ定量的に研究しても各々の速度定数は求めることができない.

酸, 塩基としての強さが基底状態と励起状態で異なるという事実が実験的に確かめられた例は, すべて pK^* が pH 領域の両端に位する場合である. pK^* が pH 領域の中間にくるような場合にはたとえ大きな ΔpK が予想されていても pK^* に相当する pH の附近での励起状態に於ける protolytic reaction は僅かしか起らない. 例えばフェノールは解離の際大きな red shift を示し, この大きさから pK^* を見積ると 5.7 になる ($pK = 9.9$).

従つて図式 (I) に於ける $\overleftarrow{k}$ は $10^{4.9}$ ほどになる. $\tau = 10^{-8} \text{ sec}$ とすると pH=7 のとき $\eta/\eta_0' = 10^{-3.1}$ である. 即ち中性溶液に於けるフェノラートイオンの蛍光の量子収率はアルカリ溶液のときの 1/1000 以下であつてとうてい見出し得ない.

酸, 塩基の問題を取扱うには前述のような, 解離性溶媒中でリオニウムイオン或いはリエイトイオンの濃度を変えて目的の酸, 塩基の解離状態を調べる方法の他に, 非解離性溶媒中で行う方法もある. 非解離性溶媒に酸と塩基を共存させると或る場合には普通の水素結合による会合体ができるが, 或る場合にはイオン対を形成する. もちろん両者の中間の状態, 即ち水素結合会合体とイオン対とが平衡にある場合もある. 例えばクロロホルム中でビリジンと酢酸は普通の水素結合会合体を形成しているが, トリクロル酢酸とはイオン対を作る. モノ, ジクロル酢酸ではその中間である¹⁷⁾. この他にも種々の系が赤外吸収, 双極子能率等の測定を手段として研究されている¹⁸⁾.

この方法は励起分子の酸, 塩基の強さの問題にも応用できる¹⁹⁾. アクリジンはベンゼン中で基底状態では水素結合会合体を作る. ハロゲン置換酢酸では基底状態に於ても一部分もしくは完全にイオン対を形成する²⁰⁾. 系の酸, 塩基の相対強度に応じて

の平衡が変わる. アクリジンは既に述べた如く励起状態では非常に強い塩基である. アクリジンと励起アクリジンの pK 差は凡そ 5 であり, 酢酸とトリクロル酢酸のそれは凡そ 4 であるから励起アクリジン・酢酸の系はアクリジン・トリクロル酢酸の系と同様に平衡はイオン対の側に移り得る. この系の蛍光スペクトルを測定すると Fig. 6 の如くであり水溶液中で得たアクリジニウムイオンの蛍光スペクトルと良く似ていて, イオン対の形成が認められる.

イオン対の蛍光の他に水素結合体から発する蛍光の成分も認められ両者が平衡にあることを示している. 平衡はイオン対の側にずれていると思われるが, 二つの蛍光の量子収率が不明であるから決定的な解答は今後の研究

16) 3) a p. 158.

17) G. M. Barrow: *J. Am. Chem. Soc.* **22**, 5802 (1956).

18) 坪村宏: 電子状態シンポジウム No. 12. (1956).

19) H. Kokubun: *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **13**, 386 (1957).

20) N. Mataga and S. Tsuno: *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 368 (1957).

Fig. 6

- 右図 ——— アクリジンの螢光スペクトル (アルカリ性水溶液)
 アクリジニウムイオンの螢光スペクトル (酸性水溶液)
 左図 アクリジンのベンゼン溶液に酢酸を添加したときの螢光スペクトル

によらねばならない。この系の螢光スペクトルの温度変化から基底及び励起状態の水素結合の2極小ポテンシャルの高さを決めることもできよう。この種の試みはサリチル酸及びそのエステル分子内水素結合の場合について Weller²¹⁾ が行っている。励起状態に於けるプロトン移動はフェナジンについても見出された²²⁾。フェナジンは $pK=1.25$ で弱い塩基であるが励起状態では酢酸と一部分イオン対を形成し得るほど強い塩基になる。

ナフトール・トリエチルアミン、フェノール・トリエチルアミン系は基底状態ではイオン対を形成しない²³⁾。しかし励起状態ではプロトン移動が行われるであろう。この方法はフェノールの如く水溶液中で protolytic reaction を見つけにくいものについて有効である。

以上述べたもの以外に励起分子の酸、塩基度が研究されているものには芳香族 N-オキシド類²⁴⁾、カルバジール、アニリン誘導体²⁵⁾等がある。

螢光に及ぼす水素結合の影響

さきの例のある酸もしくは塩基がその共役塩基、酸に変ったときの電子スペクトルの移動の度合と励起状態に於けるその酸、塩基の強さとの関係と同様のことが水素結合形成の場合にもあてはまる。この関係については、Pimentel により詳細に論ぜられている²⁵⁾。自由な分子の 0-0 遷移の波数 ν_{00} と水素結合による会合体のそれ ν_{00}' との間には

$$\nu_{00}-\nu_{00}'=W_1-W_0 \quad (11)$$

の関係がある。 W_0, W_1 はそれぞれ基底、励起状態に於ける水素結合のエネルギーである。これから問題にするような溶液中では一般に 0-0 遷移の位置ははつきりしないから吸収、螢光極大の位置 ν_a, ν_f を使って $(\nu_a + \nu_f)/2 = \nu_{00}$ として (11) を近似するか或いは $\nu_a - \nu_a' =$

$W_1 - W_0$ として考える。

$\nu_a > \nu_a'$ 即ち水素結合形成に伴って red shift が起る場合には励起状態に於ける方が水素結合のエネルギーは大きくなる。blue shift の場合にはその逆となる。

実例でいえば、フェノール、ナフトール^{23), 26), 27), 28)}等のプロトンドナーとエーテル、トリエチルアミン等のプロトンアクセプターとの間に水素結合を作ったときは前の場合であり、ピリジン-N-オキシド²⁹⁾、アルコールの系は後者に相当する。

又賀ら³⁰⁾はこの関係を実験的に証明した。 α -, β -ナフトールのヘキサン溶液に種々のプロトンアクセプターを

Concentration of acceptors (mol/l) on log scale

 Fig. 7 β -ナフトールの螢光強度に及ぼす種々のプロトンアクセプターの影響 (ヘキサン溶液)

- 1) 酢酸ブチル 2) 酢酸メチル
 3) クロル酢酸エチル

(N. Mataga et al., 1955)

- 21) A. Weller: *Z. Elektrochem.* **60**, 1144 (1956).
 22) H. Kokubun: 分子の電子状態討論会講演 (1958) 及び未発表
 23) S. Nagakura and M. Gouterman: *J. Chem. Phys.* **26**, 881 (1957).
 24) 窪田種一: 日化 **79**, 924 (1958).
 25) G. C. Pimentel: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3323 (1957).
 26) 馬場宏明: 北大応電研彙 **9**, 84 (1957).
 27) S. Nagakura and H. Baba: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5693 (1952).
 28) H. Baba: *Monogr. Res. Inst. Appl. Elec. Hokkaido Univ.*, No. 4, 61 (1954).
 29) 窪田種一: 薬誌, **74**, 831 (1954); **75**, 1540 (1955).
 30) N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi: *Nature*, **175**, 731 (1955); *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 115 (1956).

加えると吸収、蛍光スペクトル共に red shift する。このとき蛍光強度も変化する。アクセプターがエーテル、酢酸エチル、ジオキサンの場合には水素結合形成により強度が増し、クロル酢酸エチルの場合だと逆に強度が減少する。この蛍光変化は Fig. 7 に示すようであつて励起状態に於ける新しい水素結合形成の平衡を考えることによって満足に解析し得る。即ち

から

$$(1-f_0/f)/[A] = -K' + \alpha K'(f_0/f), \quad \alpha = \phi'/\phi \quad (12)$$

を得る。ここで D はドナー分子、A はアクセプター分子、DA は水素結合会体を意味する。* をつけたものはそれぞれ励起分子である。また f_0 は $[A]=0$ の場合の蛍光強度、 f はアクセプターを加えたときの蛍光強度である。 α は水素結合会合体と自由なドナーの蛍光量子収率の比であつて、クロル酢酸エチルのときは $\alpha > 1$ 、その他の場合は $\alpha > 1$ となる。 β -ナフトールについて (12) 式に従つて解析した結果を Table 3 に示す。

Table 3

アクセプター	T (°K)	ΔF^a (Kcal/ Mol)	ΔF^f (Kcal/ Mol)	$\frac{\Delta F^f - \Delta F^a}{\Delta F^a}$ (Kcal/ Mol)	$\delta\nu_a$ (Kcal/ Mol)	α
ジオキサン	283	-1.50	-1.65	-0.15	-0.65	1.33
酢酸メチル	283	-1.82	-2.48	-0.66	-0.70	1.13
酢酸ブチル	283	-1.80	-2.80	-1.00	-1.00	1.20
酢酸エチル	298	-1.67	-2.04	-0.37	-0.95	1.29
クロル酢酸 エチル	298	-1.29	-1.85	-0.56	-0.80	0.20

エントロピー項が基底、励起状態で変化がないとすると (11) 式は ΔF についても成立する。実験結果はこれを凡そ満足している。即ち吸収、蛍光スペクトルの shift から期待されるように β -ナフトールは励起状態に於てより強いプロトンドナーとなる。 α -ナフトールについても同様な結果が得られた。

又賀³⁰⁾はさらに α -, β -ナフチルアミンについても同様な実験を行つて、これらの分子もナフトール類のように励起状態に於てより強い水素結合能を有することを見出した。しかしこの場合、水素結合形成にともなう吸収帯の

shift は極めて僅かであつて、これから期待される水素結合能の増加は実験値よりずっと小さい。この理由については未だ明らかでない。

上の 2 例は蛍光性分子がプロトンドナーの場合であつたが、逆にプロトンアクセプターの場合も研究されている。

アクリジン-N-オキシドの吸収、蛍光帯はエタノール、酢酸と水素結合を作ると blue shift する。窪田³²⁾はアクリジン-N-オキシド-エタノール-*n*-ヘプタン、及びドナーを酢酸に溶媒をベンゼンにした三成分系の吸収、蛍光スペクトルを研究し、エタノール、酢酸との基底及び励起状態に於ける水素結合形成の平衡定数としてそれぞれ $K_g=6.7$, $K_e=0.6\sim 0.9$ (26°C), $K_g=54$, $K_e=5\sim 8$ (28°C) を得た。吸収、蛍光の shift から期待される K_e はエタノールでは 1.3, 酢酸では 9.8 であつて、さきの (11) の関係がほぼ満足されている。しかしアクリジンでは水素結合形成で僅か red shift するが、吸収、蛍光の変化から求めた平衡定数は互いに一致してしまう²⁰⁾。

これ迄述べた系は蛍光性分子に作用するドナー、もしくはアクセプターが脂肪族の化合物であつた。この殆んどの場合が水素結合の形成により蛍光量子収率の増大が認められている。特に著しいのは最後のアクリジンである²⁰⁾。アクリジンは無極性溶媒及びたとえ極性溶媒であつてもプロトンドナーとしての作用能力のない溶媒中では少くも常温にあつては非蛍光性である。ところがクロロホルムのような弱いドナーを加えても蛍光を発するようになる。芳香族のドナー分子でもベンジルアルコールや β -フェニルエタノールのようにドナーの活性中心である OH 基が芳香族に直接結合していないものは蛍光の賦活能力があつて、これらとの会合体はエタノールとの会合体と同程度の量子収率を有する。またハロゲン置換酢酸をドナーとしたときには量子収率の増大が著しい。この場合には既に述べたように基底状態ですら一部分もしくは殆んどがイオン対を形成しているからエタノール等とすぐ比較できないが、いずれにせよアクリジンの蛍光性に関しては窒素原子の孤立電子対の電子状態が重要な役割を果しているものといえる。

同様の事実がフェナジンについても見出されている²²⁾。フェナジンは水素結合能のあるヘテロ原子を二つもつている。これは純エタノール中では液体窒素の温度に於てすら非蛍光性である。しかしこれに酸を加えてモ

31) N. Mataga: *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 481 (1958).

32) 窪田種一: 日化, **79**, 916 (1958).

ノカチオンにするか或いは酢酸中では螢光性となる。フェナジーン-エタノール-ベンゼン三成分系の吸収スペクトルの研究から純エタノール中でもフェナジンとエタノールは1対1の会合体として存在し、二分子のエタノールはつかないことが知られた。これに反し酢酸をドナーとしたときは1対1の会合体の形成は完成し、氷酢酸中では二つ目の酢酸のついた会合体も相当量存在している。酸性溶液中では一方の窒素にはプロトンが附加していて、他方の窒素にはエタノール或いは水がついていてと考えられる。従つてエタノール中のフェナジンは無極性溶媒中のアクリジンに対応するものであり、孤立電子対の関与した無輻射過程によつて励起エネルギーが失われる。

螢光性分子の対として加えるドナー、アクセプター分子の活性中心である OH, NH₂ 基等が芳香核に直接結合している場合には強い消光が起る。アクリジン-フェノール³³⁾、ビスジメチルアミノアクリジン-フェノール³³⁾、 β -ナフトール-ピリジン³⁴⁾、アクリジン-N-オキシド-フェノール³²⁾、カルバゾール-ピリジン²²⁾等の会合体は完全に非螢光性である。これらの系についての吸収スペクトルの変化の様子はいずれも脂肪族のドナー、アクセプターを加えたときと同様である。そして螢光変化も前と同じく励起状態に於ける新たな平衡を考慮して良く解析できる。得られた励起状態の平衡定数は吸収の shift に良く対応する。通常の消光のように衝突による脱活過程だけを考えてのでは実験結果を満足しない。アクリジン-N-オキシド-フェノールの場合だけは吸収の shift から期待されるのとは逆に $K_D < K_E$ となつてしまう。消光が起るのはドナー、アクセプターを対にしたときに多い。例えば、アクリジン-N-オキシドはアニソールによつて³²⁾、N, N-ジメチルナフチルアミン³⁵⁾はピリジンによつて全く消光を受けない。このことから消光の原因は水素結合を通しての励起エネルギーの散逸が主なものであると考えられる。しかし上のアクリジン-N-オキシド-フェノール系についての結果やアクリジニウムイオンがフェノールによつて消光を受け、そのとき吸収スペクトルが変化し静的消光も関与していると考えられるなどの事実³⁶⁾から必ずしも水素結合だけが消光の機構であるとは考えられない。

一般に消光は静的、動的機構が同時に起るものであり、その機構の判別は螢光強度の変化だけでからで充分ではない。寿命或いは偏光解消度の面からの研究も望まれる。

螢光に対する一般の溶媒効果

電子スペクトルに及ぼす溶媒の影響はさきの水素結合効果の他に分散力、静電気力によるものが主なものである。分散力は溶質、溶媒の如何なる組合せのときでも常に現われる。溶質が永久双極子を有する場合は静電気力による影響が強く出てくる。この影響は溶媒が極性か無極性かによつて、双極子-双極子間或いは双極子-誘起双極子間の相互作用の形で現われる。既に緒言に述べたように基底分子と励起分子とでは双極子能率が違うから溶媒効果の受け方も吸収、螢光スペクトルで違つてくる。Dimethylnaphtheurhodin (DBP) の螢光色は吸収色よりも大きな液媒効果を受けることは古くから知られていた。Lippert³⁸⁾ は、*p*-nitro-*p'*-dimethylaminostilbene (DNS) の吸収帯が溶媒の極性をイソオクタンから順次に変えてゆくと、最大 2000 cm⁻¹ しか red shift しないのに、螢光帯の方は 10000 cm⁻¹ も shift することを見出した。DNS は *p*-nitrodimethylaniline と同様に励起状態に於て Zwitterion 型構造の寄与が大きい。その後多くのこの種の化合物について DNS と同様な事実が

Volumenprozent *n*-butylchloride in isooktan

Fig. 8 DNS の螢光極大の位置と溶媒の混合比との関係 (E. Lippert, F. Moll, 1954)

- 33) N. Mataga and S. Tsuno: *Naturwiss.* **44**, 304 (1957); *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 711 (1957).
- 34) N. Mataga: *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 482 (1958).
- 35) N. Mataga: *ibid.* **31**, 487 (1958).
- 36) G. Kortüm, H. Baur and G. Friedheim: *Z. Physik. Chem.* **200**, 293 (1952).
- 37) E. Lippert: *J. Phys. Radium* **15**, 627 (1954).

確かめられた³⁸⁾. DNS をイソオクタンと *n*-Butylchloride の混合溶媒に溶かし 溶媒の混合比を変えて蛍光極大の位置を測定すると Fig. 8 のようになり、極性溶媒の量の増大とともに連続的に red shift する. このときの変化は蛍光帯のある成分が減少して他の成分が出現してくるというものではない. 温度を上げると shift の大きさは小さくなる. 混合溶媒中の極性溶媒分子は自由な状態であるものと、非常に極性の強い励起分子の作用場内に束縛されているものとの二つに大別できよう. 励起分子の近傍に存在し得る溶媒分子の数は限られているから、励起分子の表面に於ける極性溶媒分子の濃度 a と容量 % で測った極性溶媒の混合量 φ との間には

$$\frac{a}{a_{\infty}} = \frac{\varphi}{B + \varphi} \quad (13)$$

$$B = B_0 T^{a_e - W/RT}$$

という Langmuir の吸着等温式と類似の関係が導かれる. 着目している励起分子はかなり長いから $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 基と NO_2 基のところにある同方向の二つの双極子で近似され、溶媒分子の束縛は主にこの両端に附加することによつて行われると考える. 両端への附加エネルギー W が等しく、さらに W は既に附加している分子の数には依らないとすると、 B は φ に無関係になる. さらに励起分子から出る光のエネルギーに及ぼす附加した極性溶媒分子一つあたりの影響は a に無関係であり、これらの外側にある溶媒分子の影響は無視できるものとする. 蛍光極大の shift の大きさ $\Delta\nu$ は附加している極性溶媒分子の数に比例する. 即ち、極性溶媒分子が附加きつたときの $\Delta\nu$, a を ∞ をつけて表わすと

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\infty}} = \frac{a}{a_{\infty}}$$

となり、さらに

$$\Delta\nu = -B \cdot \frac{\Delta\nu}{\varphi} + \Delta\nu_{\infty} \quad (14)$$

を得る. この式は実験結果に良く適合する. $\varphi = 100\%$ に於ても溶媒分子の附加は完成していない. 温度が上昇すれば附加は減少する. B の温度依存性から附加エネルギーを見積ることができ、その結果は *n*-Butylchloride 1 Mol 当り 2.0 kcal である. *p*-Dimethylamino-*p*-cyanostilbene (DCS) ではこの値が 1.5 kcal となる. 片方の端に附加できる極性溶媒分子の数を 3~5 とすると、全附加エネルギーは 10~20 kcal 程度となる. このエネルギーは普通の化学結合のエネルギーより小さいが水素結合のエネルギーよりも大きい.

分散力、静電気力による吸収スペクトルの溶媒効果に関する理論は Bayliss³⁹⁾,⁴⁰⁾, 大鹿ら⁴¹⁾,⁴²⁾ によつて提出されたが、又賀⁴³⁾, Lippert⁴⁴⁾ らは大鹿の理論を蛍光スペクトルに応用した. McRae⁴⁵⁾ も同様な研究を行っている. 又賀, Lippert によれば吸収極大と蛍光極大の振動数の差は基底、励起状態に於ける蛍光性分子の双極子能率 μ_g , μ_e と

$$\nu_A - \nu_F = \frac{2}{hc} \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1} \right) \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{r^3} + \text{const.} + \dots \quad (15)$$

なる関係で結ばれる. D , n は用いた溶媒の誘電率, 屈折率, r は Onsager 理論に於ける空洞半径である. 後続している項は比較的小さい. この関係を使つて励起分子の双極子能率を実験から求めることができる. 測定結果の一例を示せば Fig. 9 の如くである.

$\nu_A - \nu_F$ を cm^{-1} , r を $\text{\AA}$ で表わせば、 $\nu_A - \nu_F$ と $\Delta f = \frac{D-1}{2D+1} - \frac{n^2-1}{2n^2+1}$ との間の直線の勾配 m から $\nu_e = \nu_g \pm 0.010 \sqrt{mr^3}$

Fig. 9 DNS についての $\nu_A - \nu_F$ と Δf との関係 (E. Lippert, 1955)

38) E. Lippert and F. Moll: *Z. Elektrochem.* **58**, 718 (1954).

39) N. S. Bayliss: *J. Chem. Phys.* **18**, 292 (1950).

40) N. S. Bayliss and E. G. McRae: *J. Phys. Chem.* **58**, 1002 (1954).

41) Y. Ooshika: *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 594 (1954).

42) H. C. Longuet-Higgins and J. A. Pople: *J. Chem. Phys.* **27**, 192 (1957).

43) N. Mataga, Y. Kaifu and M. Koizumi: *Bull. Chem. Soc. Japan* **29**, 465 (1956).

44) E. Lippert: *Z. Naturforsch.* **19a**, 541 (1955); *Z. Elektrochem.* **61**, 962 (1957).

45) E. G. McRae: *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957).

Table 5

化 合 物	略 号	γ	μ_g	$\pm \Delta\mu$	μ_e	文 献
DNS	8	7.6	24	32	44)
DCS	8	6.1	23	29	44)
DBP	7	2	10	12	44)
AND	7	6.4	12	18	44)
ANF	7	≈ 7	18	25	44)
DNN-a	8	8.6	29	38	44)
6	33	≈ 8	≈ 20	44)
3	—	0.5	—	43)
3	—	2.4	—	15)

と励起分子の双極子能率が求められる。能率の変化の方向は吸収、螢光スペクトル単独の shift の方向から判別される。こうして得られた結果を Table 4 に示す。

これらの化合物では励起による双極子能率の変化はほとんどすべて π 電子に起因している。初めの 7 例では非常に大きな能率の変化を示し、螢光に関与している電子帯は分子内の電荷移動帯であるといえる。また β -ナフトール類の能率の増加は理論から期待される置換基から芳香族への電子移動に基づく能率の増加と良く一致する。

(15) 式の誘導には空洞が球でその中心に点双極子があるとの仮定が入っているので長い分子では理論からの偏りが出やすい。しかし楕円体の空洞などを考えたにしても、その径を見積るのに相当な任意性があるので得られた結果についての精密な考察はできない。この理論は水素結合や電荷移動力などの影響は含めていないからこの種の相互作用があると考えられる溶質、溶媒の組合せは結果の解析のときに除かねばならない。アクリドンの溶媒効果の実験ではプロトンドナー、アクセプターとして作用し得る溶媒中に於て理論からの偏差が特に大きい。

こうして求めた励起分子の双極子能率は、理論に種々な仮定や任意性のある量を含んでいるにもかかわらず妥当な大きさである。Onsager の理論に従えば双極子能率 μ の分子が誘電率 D の液体中に溶けているときの溶媒和のエネルギー W は

$$W = \frac{\mu^2}{a^3} \frac{D-1}{2D+1} \quad (16)$$

与えられる。さきほどの DNS, DCS の励起分子について、溶媒が無極性のヘプタンから極性の *n*-Butylchloride に変ったときの溶媒和エネルギーの変化は一励起分子当たり約 6 kcal になる⁴⁶⁾。一方実験から求めたものは極性溶媒分子一つ当たり 1.9, 1.5 kcal であったからこれらの励起分子に凡そ 4 つの溶媒分子が附加したことになる。純極性溶媒中でも溶媒分子の附加し得る座は完全に塞がっていないからこの程度のは数は妥当なものと考えられる。

これ迄溶媒効果の主なもの、即ち水素結合効果と双極子間相互作用によるものとの二つのうち、どちらか一方のみが大きな役割を演じていて、他方の効果が無視できる場合を述べた。しかし系によつてはどちらも無視できない場合がある²⁶⁾。アクリドンの吸収、蛍光スペクトルの溶媒効果は、水素結合能を有する溶媒中では正常でない¹⁵⁾。特にプロトンドナーとして作用し得る溶媒中では吸収、蛍光極大ともに他の種類の溶媒を使つたときに比べて大きな red shift を示す。この原因は始め水素結合効果のみに求められたが、後の研究で双極子間相互作用も大きな役割を果していることが明らかとなつた⁴⁷⁾。アクリドン-ベンゼン-プロトンドナーの三成分系でドナーをエタノールとするとこの系の吸収、蛍光スペクトルはドナー濃度の増大とともに単調、連続に red shift する。このとき蛍光の shift の程度は吸収よりも大きい。ある一定の組成をもつ水素結合会合体の形成があるときには吸収スペクトルに等吸収点が存在し、蛍光スペクトルには等蛍光点とか二つのスペクトル成分とかが見出されるのが普通である。しかしこの系にあつてはそのようなものは全く認められない。溶媒の混合比と shift の大きさとの関係はさきの (14) 式で良く表わされる。また温度変化もさきの DNS の場合と同様である。このような事実からアクリドンの電子スペクトルに及ぼすエタノールの影響は主に双極子間相互作用の形で現れると結論できる。水素結合効果はもちろん存在しているのであろうけれどもはつきりとは出てこないのである。励起アクリドンの双極子能率は基底状態にあるものよりも 2.4D 増加している。基底状態の双極子能率は求められていな

いので N-メチルアクリドンの値 3.5D を受け入れると励起アクリドンは 5.9D の双極子能率をもつ。これらの値を使つて (16) 式から無極性溶媒のベンゼンから極性のエタノールに変つたときの溶媒和エネルギーの増加はアクリドン一モル当り基底、励起状態についてそれぞれ 1.6, 4.9 kcal となる。水素結合のエネルギーはこれらの値に比べてずっと小さいであろう。三成分系でエタノールよりも強いプロトンドナーである酢酸を使うと事情は異なる。吸収スペクトルの変化には酢酸濃度が 0.5 Mol/l 程度迄等吸収点が現れ水素結合体の形成を示している。しかしこれ以上の濃度ではもはや等吸収点はなくなり単調、連続な shift が起る。蛍光スペクトルの変化も似たようなものであるが、連続な shift が起り始める酢酸濃度は吸収のときよりもかなり低く 0.04 mol/l ほどである。それよりも低い濃度のときは自由なアクリドンと水素結合会合体の二つから出てくる蛍光スペクトルの成分が見出される。蛍光スペクトルはまず水素結合により 500 cm⁻¹ ほど red shift し、それからさらに双極子間相互作用による shift が起る。500 cm⁻¹ の red shift は励起状態に於て 1.4 kcal ほど水素結合のエネルギーが増すことを意味する。酢酸の場合もエタノールのときと同程度の溶媒和エネルギーの変化が期待できよう。すると 3.3 kcal だけ励起状態に於ける溶媒和エネルギーは増加する。たとえ励起状態に於て水素結合エネルギーの増加が考えられても、その程度は溶媒和エネルギーの増加よりも小さいのであつて、そのために蛍光スペクトルの方が早く連続な shift が起つたのである。

プロトンドナー、アクセプターとしての性質をもっている溶質分子に関する溶媒効果は、上記の例のようにいつも二つの型のものが同時に作用しているのであつて、これ迄に研究されている系の大部分は両者のうちの片方の影響だけが強く現われているものといえよう。

溶質分子の双極子能率が大きく、分子の大きさが小さいときには双極子間相互作用が強く現われる。ピリジン-N-オキシドは相当大的な双極子能率をもっている。この四塩化炭素溶液にエタノールを加えるとエタノール濃度の増加とともに吸収帯が連続的に blue shift し、等吸収点は認められない²⁹⁾。しかしキノリン-N-オキシドでは等吸収点が存在し水素結合効果が双極子効果に打ち勝つていと解される。この違いは主に分子の大きさによる溶媒和エネルギーの相違によるものであろう。

46) E. Lippert: *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **6**, 125 (1956).

47) H. Kokubun: *ibid.* **17**, 281 (1958).

螢光の量子収率に及ぼす溶媒の影響は水素結合効果のみならず双極子効果も現われる。さきのアクリドンの例でもエタノール、酢酸の添加で量子収率は著しく増す。アクリドンに附加するドナー分子は $C=O$ 基の近傍に局在し、その結果孤立電子対に強い影響を及ぼすであろう。エーテルのようなアクセプターとして働く溶媒中では量子収率の増加は小さいが、スペクトルに対しては正常でない溶媒効果を示す。この場合も NH 基近傍に局在した附加が考えられる。アクリジンの螢光量子収率は水溶液中でエタノール中よりも著しく大きい。水-エタノール混合溶媒中では水の量が増すにつれ量子収率は増す⁴⁸⁾。アクリジンは純エタノール中ではほとんど全部溶媒分子と水素結合会合体を作つて存在しているから²⁰⁾、この量子収率の増大は水素結合効果だけによるものではないであろう。

量子収率に対する溶媒効果の興味深い例が Lippert に

Table 5

化 合 物	Grenzfrequenz (cm^{-1})	kcal/Mol
D N S	19800	56.6
NH_2 - - $C=C$ - - NO_2	18600	53.2
H_3CO - - $C=C$ - - NO_2	17800	50.9
$(CH_3)_2N$ - - $C=C$ - NO_2	19200	54.9
$(CH_3)_2N$ - - - NO_2	18700	53.4
A N C	18300	52.5

より研究されている⁴⁹⁾。DNS のように芳香核の両端にドナー基とアクセプター基を同時にもっている分子は螢光スペクトルに対する溶媒効果が特に強く現われることは既に述べた。アクセプター基としてニトロ基をもつ分子の螢光極大と量子収率の相対値を種々な溶媒、混合溶媒について調べると、量子収率は極大位置が短波長になるにつれ減少し、ある一定波長に於て急激に 0 になることが判つた。この量子収率が 0 になるところの波数は“Grenzfrequenz”と名付けられ、種々な化合物について Table 5 に示すように凡そ一定値をとる。

$R-NO_2$ の解離エネルギーは 51~62 kcal であり、求められた Grenzfrequenz と近い値である。無輻射過程によるエネルギーの散逸の一つの型としてある結合の解

離によるものがあり、この場合がそうである。励起光として $Hg\ 3660\text{Å}$ を使っているから、分子に吸収される光量子のエネルギーはいつでも $R-NO_2$ の解離エネルギーよりも大きい。それにもかかわらず、一定の Grenzfrequenz をもつて解離の過程は吸収過程にすぐひき続いて起るのではなく、一度周囲と熱的平衡に達し、それから解離が行われる。この一分子分解反応の速度定数は励起分子の平均寿命の逆数の程度、即ち $k \approx 10^9\text{ sec}^{-1}$ である。 $\nu_{C-N} \approx 1000\text{ cm}^{-1}$ としてこの分解反応の活性化エネルギーは凡そ 6 kcal となる。

数多くの色素のうちフェノールフタレインのように分子内回転の起る可能性のあるものは多く非螢光性であるが、フルオレッセインのように回転する二つの対を結びつけてしまったものは螢光性となる。しかし前者のような色素でも高粘度の溶媒中ではしばしば螢光を発するようになる^{50), 51)}。このような色素では普通の過程の無輻

射遷移のほか分子内回転を通してのものが考えられる。

Oster 及び Nishijima⁵²⁾ はオーラミン O についてその問題を研究している。この色素の場合二つのフェニル基が分子内回転の可能性がある。このような大きな基の動き易さは溶媒の粘度に支配されると考えられる。すると螢光強度は粘度の函数となつて変化するのである。この色素をグリセリンもしくはグリセリン-デキストローズ-水混合液中に溶解し温度 T 、或いは混合

比を変化させて T/η と螢光収率との関係を調べると、 T/η の非常に小さいところを除いては

- 48) E. J. Bowen and J. Sobu: *J. Chem. Soc.* **1958**, 3716.
- 49) E. Lippert: *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **2**, 328 (1954).
- 50) J. Stark and P. Lipp.: *Z. Physik. Chem.* **86**, 36 (1913).
- 51) G. C. Schmidt: *Ann. Physik.* **65**, 247 (1921).
- 52) G. Oster and Y. Nishijima: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1581 (1956).

$$\phi = \frac{(\eta/\tau)}{\alpha + \beta(\eta/\tau)}$$

という実験式を得る.

励起されたオーラミンのエネルギーの散逸は

の過程で行われる. これから

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \frac{\tau_1}{\tau_2} + \frac{\tau_1}{\tau_3}$$

($\tau_i = 1/k_i$, ϕ : 螢光の量子収率)

を得る. $\tau_1 = 1/k_1$ は自然寿命であつて吸収スペクトルの積分より得られ 4.3×10^{-9} sec である. 拡散過程 $1/\tau_3$ は拡散定数に比例する. これは τ/η に比例するから上式は

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \frac{\tau_1}{\tau_2} + a\tau_1 \left(\frac{T}{\eta} \right)$$

となり, この式の逆は さきの実験式と同形である. $1/\phi \sim (T/\eta)$ の直線の切片から 分子内回転がなくなつたときの螢光収率として 0.05, さらにこれから $\tau_2 = 2.3 \times 10^{-1}$ sec を得る. 勾配と τ_1 の値から $a = 2.0 \times 10^8 \text{ g} \cdot \text{sec}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ となる. この値から Einstein の Brown 運動に関する理論を用いて τ_3 という時間内の平均の回

転変位角を求めると 2.2° となる. 即ち励起寿命の間に たつた 2° 変位するだけで分子内回転を通しての消光が行われることになる.

このような螢光現象はプラスチックの相転移の研究に特に有効である. この方法で測定した高分子溶液の粘度は巨視的なものではなく, local viscosity であるという⁵³⁾.

種々な溶媒効果について研究結果を紹介したが, この他分子内水素結合に対する外界の影響が螢光スペクトルの面から研究されている⁵⁴⁾.

結 語

溶質である励起分子と溶媒との相互作用という形で励起分子の研究の一端をのぞいたのであるが, もちろんこれだけでは甚だ不十分なものであり, この分野に於ける研究は続々と数を増している. Neporent 効果, 電荷移動帯の螢光等, また燐光の研究も励起分子の化学にとつて非常に重要である. 分光学の方法が進歩した今日, 螢光の測定は容易になし得るのであるから多くの研究者がこの問題に取組まれんことを切望する.

-
- 53) Y. Nishijima and G. Oster: *J. Polymer Sci.* **19**, 337 (1956).
 54) 広田和士, 国分決, 稲村料雄: 分子の電子状態討論会講演 (1958).