Stern-Volmer プロットによるハロゲン・クエンチングの研究

滝上 誠, 石河寛昭*

東京都立アイソトープ総合研究所 158 東京都世田谷区深沢2-11-1

*日本原子力研究所 ラジオアイソトープ・原子炉研修所

113 東京都文京区本駒込2-28-49

1977年9月29日受理

ベンゼン, エタンおよびメタンのハロゲン置換体をクエンチャーとして, トルエン-PPO 二成分系シンチレーター溶液のハロゲン・クエンチングを調べた。励起源として ^{113}Sn - $^{113\text{m}}\text{In}$ から放出される内部転換電子を用い, クエンチングを正確に測定した。

種々のハロゲン・クエンチャーの Stern-Volmer プロットからクエンチング定数を求め, つぎの知見を得た。(1)ハロゲン置換基数の増加により, ベンゼンのハロゲン置換体では直線的に, またエタンおよびメタンのハロゲン置換体では指数関数的にクエンチング定数が大きくなる。また, 異性体間においても異なるクエンチング定数をもつ。(2)還元半波電位とクエンチング定数の関係は指数関数的である。(3)メタンのハロゲン置換体について, 電子励起では UV 励起に比較して大きいクエンチング定数が得られる。

これらの結果をもとに, 液体シンチレーションのクエンチング過程の中間体として注目されているエクサイプレックスの形成反応についても考察した。

1. 緒 言

放射線によるシンチレーター溶液の発光現象はつぎの各過程に分けて考えることができ, それぞれの過程について詳細な研究が行われている^{1)~3)}。すなわち, (1)放射線エネルギー吸収による溶媒分子の励起, (2)励起溶媒分子からけい光体分子への励起エネルギーの移行, および(3)けい光体分子からの発光, である。

シンチレーター溶液中に有機ハロゲン化合物をクエンチャーとして加えると, 溶媒からけい光体へのエネルギー移行に支障をきたし, 発生する光子数が減少するためにパルス波高が低下する。このさい, クエンチャー分子と励起溶媒分子との相互作用によるエクサイプレックスの形成がクエンチングの機構として注目されている³⁾。すなわち, 有機ハロゲン化合物は一般に電子親和力が大きいので, 励起溶媒分子を電子供与体とし, 有機ハロゲン化合物を電子受容体とするエクサイプレックスの形成が促進される。

一方, モノ・ハロゲン置換体を除き, 有機ハロゲン化合物に関する電子親和力の測定値は限られているが, 一般にハロゲン置換基数の増加, あるいはハロゲン置換基の重原子化により有機ハロゲン化合物の電子親和力が大きくなることはよく知られている。したがって, ハロゲン・クエンチングについてハロゲン原子の置換基効果を明らかにすることはクエンチングの機構を解明するうえで重要な意味をもつにもかかわら

ず, これまでに系統的に調べた報告は見られない。

このため本研究では, ベンゼン, エタンおよびメタンのハロゲン置換体をクエンチャーとして, 電子励起による液体シンチレーションのパルス波高を測定し, Stern-Volmer プロットからクエンチング定数を求めた。さらに, エクサイプレックス形成によるクエンチングの機構についても調べた。

2. 測定試料調製および測定方法

トルエン-PPO (0.0181 M) 二成分系シンチレーター溶液に Table 1 に挙げてあるクエンチャーを加えて実験を行った。個々のクエンチャーについては, クエンチャー濃度を変えたもの数個を用意した。

クエンチングによるスペクトル変位を高精度で測定するために, 励起源として ^{113}Sn - $^{113\text{m}}\text{In}$ から放出される360 keV の内部転換電子によるピーク状スペクトルを用いた⁴⁾。 ^{113}Sn Cl_2 (0.1 μCi) の0.1 N 塩酸溶液を厚さ0.1 mm のガラス毛细管に封入し, これを20 ml バイアルのほぼ中央に置いて測定した。

測定装置としては, 液体シンチレーション・スペクトロメーター (Packard 製3320型 Tricarb, 光電子増倍管: EMI 9635 QB) のサム回路からの出力を400チャンネル・パルス波高分析器に接続したものを使用し, 測定試料のシンチレーション・パルス波高分布を求めた。測定は空気飽和のシンチレーター溶液において測定温度10°Cの条件で行った。

Table 1 Quenching constants obtained from this work and characteristic parameters

Quencher	Number of halogen substituents	$E_{1/2}^{(7)}$ (V vs N.C.E.*)	γ (ml/mol)
C ₆ H ₅ Cl	1		2.96×10^3
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	2	-2.51	1.98×10^4
<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	2	-2.48	2.29×10^4
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂	2	-2.49	1.56×10^4
1,2,3-C ₆ H ₃ Cl ₃	3		3.39×10^4
1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃	3		3.10×10^4
1,2,3,4-C ₆ H ₂ Cl ₄	4		3.56×10^4
1,2,4,5-C ₆ H ₂ Cl ₄	4		2.70×10^4
C ₆ HCl ₅	5		3.58×10^4
C ₆ Cl ₆	6	-1.44	4.97×10^4
1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂	2		1.21×10^3
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	2	-2.33	1.13×10^3
1,1,1-C ₂ H ₃ Cl ₃	3		4.91×10^3
1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃	3		2.76×10^3
1,1,2,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	4		6.05×10^3
C ₂ HCl ₃	5		2.11×10^4
C ₂ Cl ₆	6	-0.68	4.63×10^4
CH ₂ Cl ₂	2	-2.33	1.73×10^3
CHCl ₃	3	-1.67	6.83×10^3
CCl ₄	4	-0.78	5.08×10^4
C ₆ H ₅ Br	1	-2.32	1.98×10^4
<i>o</i> -C ₆ H ₄ Br ₂	2		4.37×10^4
<i>m</i> -C ₆ H ₄ Br ₂	2		3.37×10^4
<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br ₂	2	-2.10	3.14×10^4
1,3,5-C ₆ H ₃ Br ₃	3		5.19×10^4
1,2,4,5-C ₆ H ₂ Br ₄	4	-1.45	6.89×10^4
C ₆ Br ₆	6	-0.75	1.02×10^5
C ₂ H ₅ Br	1	-2.08	1.71×10^3
1,2-C ₂ H ₄ Br ₂	2	-1.52	7.60×10^3
1,1,2,2-C ₂ H ₂ Br ₄	4		6.26×10^4
C ₂ HBr ₃	5		1.22×10^5
CH ₂ Br ₂	2	-1.48	1.33×10^4
CHBr ₃	3	-0.64	5.70×10^4
CBr ₄	4	-0.3	1.64×10^5

Quencher	Electron affinity ⁽¹³⁾ (eV)	$E_{1/2}^{(7)}$ (V vs N.C.E.*)	γ (ml/mol)
C ₆ H ₅ F	-1.0		1.21×10^2
C ₆ H ₅ Cl	-0.70		2.96×10^3
C ₆ H ₅ Br	-0.67	-2.32	1.98×10^4
C ₆ H ₅ I		-1.62	6.70×10^4

* V vs N.C.E.: Volts vs normal calomel electrode

クエンチャーの試薬としては市販品(東京化成工業, 特級)をそのまま使用した。使用したクエンチャーのうち *o*-C₆H₄Cl₂, 1,3,5-C₆H₃Br₃ および C₂HBr₃ は PPO 発光スペクトルの波長領域(3,300~4,500Å)に吸収スペクトルを有するので, このさい, 測定されるクエンチングは化学クエンチングのほかに色クエンチングも含む全クエンチングに相当する。したがって, これらのクエンチャーに対しては, isolated system を用いたクエンチングの分離測定法⁵⁾により, 全クエンチングから化学クエンチングの部分だけを取り出して Stern-Volmer プロットを行った。

3. Stern-Volmer プロット

液体シンチレーションの発光過程は Table 2 のように表現できる。定常状態において, シンチレーター溶液中にクエンチャーを添加しない場合, けい光強度 I_0 は

Table 2 Main photophysical processes in scintillator solution. M: solvent molecule, Q: quencher molecule, Y: fluor molecule, D*: excimer, symbol *: excited state

Process	Rate constant (s ⁻¹)
$M \rightarrow M^*$	k_0 Excitation
$M^* \rightarrow M$	k_M Internal conversion
$M^* + Q \rightarrow M + Q$	$k_{QM}[Q]$ Quenching
$M^* + M \rightarrow D^*$	$k_{DM}[M]$ Excimer formation
$M^* + Y \rightarrow M + Y^*$	$k_{YM}[Y]$ Energy transfer
$D^* \rightarrow 2M$	k_D Excimer dissociation
$D^* + Q \rightarrow 2M + Q$	$k_{QD}[Q]$ Quenching
$D^* \rightarrow M^* + M$	k_{MD} Energy migration
$D^* + Y \rightarrow 2M + Y^*$	$k_{YD}[Y]$ Energy transfer
$Y^* + Y \rightarrow 2Y$	$k_{YY}[Y]$ Self-quenching
$Y^* \rightarrow Y$	k_Y Internal conversion
$Y^* + Q \rightarrow Y + Q$	$k_{QY}[Q]$ Quenching
$Y^* \rightarrow Y + h\nu$	k_{FY} Fluorescence

$$I_0 = k_0 \cdot \frac{k_i[Y]}{k + k_i[Y]} \cdot \frac{k_{FY}}{k_Y + k_{FY} + k_{YY}[Y]} \quad (1)$$

となる。ここで

$$k = mk_M + dk_D$$

$$k_i = mk_{YM} + dk_{YD}$$

m および d はそれぞれ励起溶媒分子およびエクサイマーの割合を示す ($m + d = 1$)。なお, 溶存酸素によるクエンチングの影響は k および k_Y に含まれている⁶⁾。

シンチレーター溶液中にクエンチャーを添加した場

合のけい光強度 I は次式で表される。

$$I = k_0 \cdot \frac{k_i[Y]}{k + k_q[Q] + k_i[Y]} \cdot \frac{k_{FY}}{k_Y + k_{FY} + k_{qY}[Q] + k_{YY}[Y]} \quad (2)$$

ここで、

$$k_q = mk_{qU} + dk_{qD}$$

したがって、(1)および(2)式より次式が導かれる。

$$\frac{I_0}{I} = \left(1 + \frac{k_q[Q]}{k + k_i[Y]}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_{qY}[Q]}{k_Y + k_{FY} + k_{YY}[Y]}\right) \quad (3)$$

けい光体とクエンチャーの相互作用が弱く、

$$k_{qY}[Q] \ll k_Y + k_{FY} + k_{YY}[Y] \quad (4)$$

の関係が成立する場合には、(3)式は

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \gamma[Q] \quad (5)$$

で表される。ここで

$$\gamma = \frac{k_q}{k + k_i[Y]} \quad (6)$$

である。(5)式は Stern-Volmer 式であって、 $[Q]$ と I_0/I との Stern-Volmer プロットから個々のクエンチャーのクエンチング定数 γ を求めることができる。

4. 実験

シンチレーション・パルス波高分布は、Fig. 1 に示すようにクエンチャー濃度の増加とともに低チャンネル番号側に変位する。Fig. 1 において、クエンチャーを添加しない場合と、クエンチャーを添加した場合のビ

Fig. 1 Spectral shift due to quenching in the case of internal conversion electron excitation.

Fig. 2 Stern-Volmer plots for brominated benzenes.

ークのチャンネル番号がそれぞれ I_0 および I に対応する。

ベンゼンの臭素置換体をクエンチャーとしたときの Stern-Volmer プロットを Fig. 2 に示す。測定の結果、使用したすべてのクエンチャーに対して直線関係が得られたので、ここでは $I_0/I=1$ を通る直線を仮定し、最小二乗法によってクエンチング定数を決定した。

実験から得られたハロゲン・クエンチャーのクエンチング定数を Table 1 に示してある。

Fig. 3 はハロゲン原子の置換基効果を検討するために、ベンゼンの塩素置換体と臭素置換体における置換基数とクエンチング定数との関係をプロットしたものである。両者はいずれの置換基においても直線関係に

Fig. 3 Relationships between the number of halogen substituents and quenching constants for halogenated benzenes.

Fig. 4 Relationships between the number of halogen substituents and quenching constants for halogenated methanes and ethanes.

あり、直線の勾配から、臭素置換体は塩素置換体の約2倍のクエンチング定数をもつことがわかる。

一方、エタンおよびメタンのハロゲン置換体では、置換基数とクエンチング定数の関係は指数関数的であり (Fig. 4), 直線性を示すベンゼンの場合と異なる。また、エタンおよびメタンの臭素置換体のクエンチング定数は、塩素置換体のそれのおよそ5~10倍となる。

ベンゼンの水素原子1個をハロゲン原子で置換した場合のクエンチング定数は Table 1 に示すように、

の関係があり、この関係は電子親和力の強さに従っている。

o-C₆H₄Cl₂, *m*-C₆H₄Cl₂, *p*-C₆H₄Cl₂ をはじめとして多くの異性体間においてクエンチング定数は異なり、しかも、

および、

の関係が示すようにとくに置換位置に対する規則性は、本実験からだけでは見出されず、今後の検討にまつ。

実験に用いたクエンチャーに関する電子親和力の値はあまり報告されていない。しかし、滴下水銀電極による電解還元を利用したポーログラフを用いて、いくつかのクエンチャーの還元半波電位 ($E_{1/2}$) が求められている⁷⁾。還元半波電位は電解特性を示す指標の一つであるが、電子親和力と強い相関性を持ち、類似し

Fig. 5 Relationships between half-wave reduction potentials and quenching constants for halogen quenchers.

た分子構造をもつ一連の有機化合物に対しては電子親和力と還元半波電位との直線性が報告されている⁸⁾⁹⁾。この場合、電子親和力の増加とともに還元半波電位は陽電位側に移行する。

Fig. 5 では還元半波電位と本研究から得られたクエンチング定数との関係を示しているが、ベンゼンのハロゲン置換体およびエタン、メタンのハロゲン置換体ともに指数関数的である。

溶媒の励起状態の違いによるクエンチングの挙動は興味ある問題であり、本研究では電子励起および UV 励起により得られるクエンチング定数をメタンのハロゲン置換体について比較した。UV 励起によるクエンチング定数は (6) 式から求めた。このさい、 k (溶媒のエネルギー失活の速度定数) および k_t (溶媒からけい光体へのエネルギー移行の速度定数) として Birks らの報告値¹⁰⁾ を使用し、また k_q (クエンチングの速度定数) として Klein が報告しているメタンのハロゲン置換体に関する値¹¹⁾ を用いた。

計算結果は Table 3 に示すように、いずれのクエンチャーに対しても UV 励起より電子励起によるクエンチング定数のほうが大きくなる。

5. 結 果

本研究から得られたハロゲン・クエンチャーのクエンチング定数の値よりつぎの結果が導かれた。

a) ハロゲン置換基数が増すと、ベンゼンのハロゲン置換体では直線的に、またエタンおよびメタンのハロゲン置換体では指数関数的にクエンチング定数が増

Table 3 Comparison of quenching constants obtained by UV excitation with internal conversion electron excitation for halogenated methanes

Quencher (k_q : $\times 10^9$ s $^{-1}$)		CH ₂ Cl ₂ (0)	CHCl ₃ (0.1)	CCl ₄ (23)	CH ₂ Br ₂ (5.8)	CHBr ₃ (44.5)	CBr ₄ (55.3)
γ (ml/mol)	UV excitation	—	9×10^4	2.1×10^4	5.4×10^3	4.1×10^4	5.1×10^4
	I.C. electron excitation	1.73×10^3	6.83×10^3	5.08×10^4	1.33×10^4	5.70×10^4	1.64×10^5

k_i : 1.35×10^8 s $^{-1}$

k_t : 52×10^9 M $^{-1}$ s $^{-1}$

[Y]: 1.81×10^{-2} M

加する。

すなわち、クエンチャー分子の基本構造の違いによってハロゲン原子のクエンチング定数に対する置換基効果に著しい差が認められ、エタンおよびメタンのほうがベンゼンの場合に比較してかなり置換基効果が大きい。なお、異性体間においてもクエンチング定数は異なる値をもつことが判明した。

b) 還元半波電位とクエンチング定数は指数関数的な関係をもつ。

この場合、Fig. 3 および Fig. 4 で見られる塩素置換と臭素置換による相違、ならびにエタンのハロゲン置換体とメタンのハロゲン置換体との差異が Fig. 5 では認められない。この事実ならびに還元半波電位と電子親和力強い相関性をもつことから、ハロゲン置換基の違いや直鎖数の効果は本質的には電子親和力の相違に起因するものと推定される。

c) メタンのハロゲン置換体について、電子励起では UV 励起に比較して大きいクエンチング定数が得られる。

電子励起を用いた場合には、UV 励起の場合と比較して溶媒分子はより高い励起状態を形成し、イオン化ポテンシャルが小さくなる。一方、励起溶媒分子のイオン化ポテンシャルが小さくなると、同じクエンチャーを用いても励起溶媒分子—クエンチャー分子間のエクサイプレックス形成が促進されることが知られている⁹⁾。したがって、電子励起によるクエンチング定数の増加はエクサイプレックス形成の確率が高くなることに起因するものと思われる。

6. 考 察

液体シンチレーション・クエンチングでは、励起溶媒分子—クエンチャー分子の相互作用は、けい光体分子—クエンチャー分子の相互作用よりも優勢である。すなわち、クエンチャー分子は励起溶媒分子からけい

光体分子へのエネルギー移行過程に関与^{9), 12)}する。

現在、励起溶媒分子—クエンチャー分子間におけるエクサイプレックス形成反応が³⁾、クエンチングの中間過程として注目されており、つぎのクエンチング過程が考えられる。

ここで、

${}^1M^*$: 溶媒分子の励起 1 重項状態

${}^3M^*$: 溶媒分子の励起 3 重項状態

1M : 溶媒分子の基底 1 重項状態

M^+ : 溶媒分子の正イオン状態

Q : クエンチャー分子 (Q^- は負イオン)

$(M^+ \cdot Q^-)^*$: エクサイプレックス

である。

有機ハロゲン化合物と励起溶媒分子とのエクサイプレックス形成の確率は、有機ハロゲン化合物の電子親和力が大きいほど増加する。一方、ハロゲン置換基が、F→Cl→Br→I となるか、あるいはハロゲン置換基数の増加により有機ハロゲン化合物の電子親和力は大きくなる。したがって、本実験の結果はいずれもクエンチングと電子親和力との強い相関性を示している。

同じクエンチャーを用いた場合でも、励起溶媒分子のイオン化ポテンシャルが小さいほどエクサイプレックス形成が促進される。本研究では一連のメタンのハロゲン置換体についてこのことが裏付けられた。一方、ベンゼンのハロゲン置換体に関しては、トルエン溶媒中における k_q の値が報告されていないため電子励起と UV 励起によるクエンチング定数の比較はできなかった。電子励起の代わりに γ 線励起を使用した例として、わずかにトルエン—*p*-ターフェニル 2 成分系シンチレーター溶液を用い、C₆H₅Br のみに関する

実験⁶⁾ から本研究と同様の結果が報告されているにすぎない。

ハロゲン・クエンチャーのうち CH_3Cl , CH_3Br および $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ は常温で気体であり, シンチレーター溶液中におけるクエンチャー濃度を正確に定めることが困難である。このため, これらのクエンチャーは本研究の対象から除いた。

文 献

- 1) J.B. Birks: The Theory and Practice of Scintillation Counting, p. 304, Pergamon, Oxford (1964)
- 2) J.B. Birks: The Current Status of Liquid Scintillation Counting, (E.D. Bransome, Jr., ed.) p. 3, Grune & Stratton, New York (1970)
- 3) G. Laustriat, R. Voltz and J. Klein: *ibid.*, p. 13
- 4) H. Ishikawa and M. Takiue: Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting (D.L. Horrocks and C.T. Peng, eds.) p. 387, Academic Press, New York (1971)
- 5) M. Takiue and H. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Meth.*, **118**, 51 (1974)
- 6) S. Lipsky and M. Burton: *J. Chem. Phys.*, **31**, 1221 (1959)
- 7) M. Stackelberg and W. Stracke: *Z. Electrochem.*, **53**, 118 (1949)
- 8) G. Briegleb: *Angew. Chem.*, **8**, 326 (1964)
- 9) H. Lami and G. Laustriat: *J. Chem. Phys.*, **48**, 1832 (1968)
- 10) J.B. Birks and J.C. Conte: *Proc. Roy. Soc.*, **A303**, 85 (1968)
- 11) J. Klein: Int. Symp. on Luminescence (N. Riehe, H. Kallmann and H. Vogel, eds.) p. 139, Thiemeig, München (1966)
- 12) H. Kallmann and M. Furst: Liquid Scintillation Counting, (C.G. Bell and F.N. Hayes, eds.) p. 3, Pergamon, Oxford (1958)
- 13) I. Nenner and G.J. Schulz: *J. Chem. Phys.*, **62**, 1747 (1975)

Abstract

Studies on Halogen Quenching through the Stern-Volmer Plot

Makoto TAKIUE and Hiroaki ISHIKAWA*

Tokyo Metropolitan Isotope Research Center

2-11-1, Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158

*Radioisotope-Atomic Reactor School,

Japan Atomic Energy Research Institute

2-28-49, Honkomagome, Bunkyo-ku, Tokyo 113

The quenching effect for halogenated benzenes, methanes and ethanes have been investigated. The halogen quenching was accurately measured using the internal conversion electrons emitted from ^{113}Sn - ^{113m}In .

From the quenching constants determined by the Stern-Volmer plots with respect to various halogen quenchers, the following results have been obtained. (1) The quenching constants increase with the number of halogen substituents, so as linearly in halogenated benzenes and exponentially in halogenated methanes and ethanes. Even the isomers of halogenides have different quenching constants. (2) There is a linearity between logarithm of the quenching constant and a polarographic half-wave reduction potential. (3) Electron excitation provides larger quenching constants than UV excitation for halogenated methanes.

Based on these results, the mechanism of halogen quenching have been discussed in connection with the exciplex formation.

(Received September 29, 1977)