ホウ酸錯塩のけい光 (第 5 報¹⁾) サリチル酸エステル類のホウ酸錯塩の
発けい光性と構造との関連について

柴崎利雄, 吉岡澄江

国立衛生試験所²⁾

Fluorescence of Borate Complex. V.¹⁾ Correlation between Fluorescence Intensity
and Structure in Chelates of Salicylic Acid Esters with Boric Acid

TOSHIO SHIBAZAKI and SUMIE YOSHIOKA

National Institute of Hygienic Sciences²⁾

(Received April 26, 1974)

Fluorescence was examined for the chelates of alkyl and aryl salicylates with boric acid. A significant difference was found in fluorescence intensities and also in fluorescence lifetime between alkyl and aryl esters. This difference was interpreted in terms of the electronic energy levels and the electron distributions in the salicylates calculated with semi-empirical LCAO-SCF-CI method and the method of composite molecule. It was found that in the case of alkyl esters charge-transfer configuration contributes predominantly in the first excited state, whereas in the case of aryl esters locally excited configuration contributes predominantly. The difference in the fluorescence intensities is concluded to be due to the difference in the rates of the non-radiative transition.

著者らは先に、サリチル酸エステル類のホウ酸錯塩のけい光定量法を報告したが、³⁾ その発けい光能はアルキルエステルとアリールエステルとで大きな差異があることが認められた。従来、化学構造と発けい光能の定性的な関係については、水素結合、⁴⁾ 電子状態⁵⁾ あるいは平面構造⁶⁾ などの面から種々の研究がなされているが、構造の複雑な化合物に関しては、その解析の困難さから一般的な考え方をあてはめることができず、個々に当らざるを得ないのが現状である。そこで今回、これらのサリチル酸エステル類のホウ酸錯塩の発けい光能と構造との関係について考察をすすめるために、前報の化合物に加えて更に一連のサリチル酸エステル類を合成し、そのホウ酸錯塩のけい光強度を測定するとともに、そのけい光寿命を測定し、量子収率を算出してけい光強度のうらづけを行った。更に、発けい光能を有する化学種を同定し、半経験的 LCAO-SCF-CI 法と composite molecule 法に基づいて π 電子系の励起状態における電子分布を求め、サリチル酸エステルのホウ酸錯塩におけるアルキルエステルとアリールエステル間のけい光強度の差異について考察を行った。

結 果

けい光強度

サリチル酸エステル類をホウ酸の無水酢酸溶液中で反応させ、そのけい光強度を測定し Table I に示す結果を得た。

Table I においてけい光強度は硫酸キニーネを標準とした相対けい光強度 (RFI) であらわしたが、その値と比較するとサリチル酸アリールエステル群 (IX—XIV) では小さなけい光強度しか示さないのに対し、サリチル酸アルキルエステル群 (I—VIII) では RFI が 0.5—0.6 という強いけい光強度が認められた。けい光波長につい

1) 第 4 報：柴崎利雄, 西村祝子, 薬誌, 90, 413 (1970).

2) Location: Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo.

3) 柴崎利雄, 薬誌, 88, 1393 (1968).

4) N. Mataga, S. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 711 (1957).

5) 天野為之, 薬誌, 86, 8 (1966).

6) T. Förster, Naturwissenschaften, 33, 220 (1946).

TABLE I. Relative Fluorescence Intensities (RFI) of Salicylic Acid Esters reacted with Boric Acid in Acetic Anhydride

	R	Ex ^{a)} _{max} (mμ)	Em ^{b)} _{max} (mμ)	RFI ^{c)}
I	-CH ₃	335	415	0.55
II	-C ₂ H ₅	335	415	0.57
III	-CH(CH ₃) ₂	335	415	0.59
IV	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	335	415	0.63
V	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	335	415	0.60
VI	-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	335	415	0.61
VII	-CH ₃ Ph	335	420	0.54
VIII	-CH ₂ CH=CH ₂	335	420	0.43
IX	-Ph	340	445	0.11
X	- <i>p</i> -chlorophenyl	340	445	0.07
XI	- <i>m</i> -methylphenyl	340	445	0.02
XII	- <i>p</i> -methylphenyl	340	445	0.01
XIII	-2,5-dimethylphenyl	340	445	0.01
XIV	- <i>p</i> -methoxyphenyl	340	—	0.00

a) excitation spectra

b) fluorescence spectra

c) standard: quinine sulfate in 0.1N sulfuric acid (RFI=1)

Ph=phenyl

TABLE II. Relative Fluorescence Intensities of Original Salicylic Acid Esters and Esters reacted with Boric Acid in Acetic Anhydride

R	Ester			Ester reacted with Boric Acid		
	Ex _{max} (mμ)	Em _{max} (mμ)	RFI ^{a)}	Ex _{max} (mμ)	Em _{max} (mμ)	RFI ^{a)}
-CH ₃	305	455	1.8×10^{-3}	335	415	5.5×10^{-1}
-Ph	310	475	0.5×10^{-3}	340	445	1.1×10^{-1}

a) standard: quinine sulfate in 0.1N sulfuric acid (RFI=1)

Ph=phenyl

ても、アリアルエステルでは 445 mμ であるのに対し、アルキルエステルでは 415 mμ であり顕著な差が認められた。またそれぞれの群においてはわずかにけい光強度に差がみられるが、けい光波長には差がみられなかった。なお、サリチル酸エステル類のホウ酸錯塩の発けい光能の考察をすすめるにあたって、ホウ酸と錯塩を形成していないエステル自体の発けい光能との関連性を知るため、無水酢酸中のサリチル酸エステル類のけい光強度を測定した結果、その強度は錯塩とくらべると 200—300 分の 1 に減少した (Table II)。

Table I および Table II の相対けい光強度は硫酸キニーネを標準としてあらわし、励起分光エネルギー分布の補正およびけい光分光エネルギー分布の補正¹⁾をおこなったものであるが、更にその RFI における差異の有意性を確かめるために寿命測定により求められる量子収率からけい光強度のうらづけを行った。

けい光寿命測定による量子収率

量子収率はローダミン B 量子計数計を用いて測定することができるが、⁷⁾ 一般に測定が困難であるため、けい光寿命から量子収率を算出しけい光強度の考察を行った。

けい光量子収率 Φ_F は、

$$\Phi_F = \tau / \tau_0$$

(1)

7) W. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, **65**, 229 (1961).

であらわせる。⁸⁾ ただし τ は観測される励起状態の寿命, τ_0 は自然放射寿命である. また τ_0 は光励起されたと同じ準位から発光する場合に,

$$\tau_0 = 3.47 \times 10^8 / \sigma_{\max}^2 \int \kappa d\sigma \quad (2)$$

で見積ることができる。⁸⁾ ただし κ, σ はそれぞれ分子吸光係数および波数である. さらに励起状態の平均寿命 τ は (3) 式であらわされる.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_{\text{non.r.}}} \quad (3)$$

ここで $1/\tau_{\text{non.r.}}$ は無放射遷移過程の速度である.

そこでけい光定量条件におけるサリチル酸エステル類のホウ酸錯塩のけい光寿命を実測して τ を求め, また吸収スペクトルから (2) 式より τ_0 を計算し, さらに (3) 式によって $\tau_{\text{non.r.}}$ を算出し, それぞれを Table III に示した. ここでアルキルエステル (I, II および VIII) にくらべアリアルエステル (IX, X, XI および XII) では $\tau_{\text{non.r.}}$ が小さく, 無放射遷移過程が速いことがわかる.

TABLE III. Fluorescence Lifetime of the Chelates of Salicylic Acid Esters with Boric Acid

Compound	τ	τ_0	$\tau_{\text{non.r.}}$ (n. sec)
I	12.7	26.1	24.8
II	13.9	24.3	32.6
VIII	13.0	32.3	21.7
IX	2.6	21.0	3.0
X	2.0	19.9	2.2
XI	1.1	20.8	1.2
XII	0.9	23.3	0.9

τ : observed lifetime

τ_0 : natural radiative lifetime calculated by Eq. (2)

$\tau_{\text{non.r.}}$: non-radiative lifetime calculated by Eq. (3)

次に Fig. 1 にサリチル酸エステル類のホウ酸錯塩のけい光定量条件での相対けい光強度の実測値を, (1) 式に従って寿命から求めたけい光量子収率の計算値 Φ_F に対してプロットした. その結果, 両者には直線の相関が得られ, (2) 式から得られた τ_0 の値は妥当なものであることが示された. 従って RFI における差異は (3) 式より求められる $\tau_{\text{non.r.}}$ における差異に基づくものであることが明らかになった.

次にサリチル酸アルキルエステルとサリチル酸アリアルエステルのホウ酸反応物のけい光強度における差異について, ホウ酸との錯塩生成の有無が原因として考えられるので, この点に関し検討を行った.

発けい光物質の構造

サリチル酸エステルはホウ酸の無水酢酸溶液中で Chart 1 に従って反応するものと考えられる.

ホウ酸は無水酢酸と加熱下で反応し (i) を生成し, それにサリチル酸エステル類が反応して錯塩 (ii) が生成される. (i) は結晶を単離し, 水酸化ナトリウム滴定法により酢酸およびホウ酸を定量し同定を行った. また錯塩 (ii) については R がメチル基およびフェニル基のものにつ

Fig. 1. Correlation between Relative Fluorescence Intensity (RFI) and Quantum Yield (Φ_F)

Ph = phenyl

8) 坪村 宏, 又賀 昇, 久保山昭, 奥田典夫, 田仲二郎, “実験化学講座続 11 巻 電子スペクトル,” 日本化学会編, 丸善, 東京, 1965, p. 424.

Chart 1

TABLE IV. Analysis of Compounds in Chart 1

Compd.	CH ₃ - COOH: H ₃ BO ₃ ^{a)}	Mol. Weight		Analysis (%)				IR ($\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm ⁻¹)	NMR (δ in CDCl ₃)
		Calcd.	Found	Calcd.		Found			
				C	H	C	H		
(i)	2 : 1	274	271 ^{b)}						
(ii) R=CH ₃	2 : 1	280	282 ^{b)} 280 ^{c)}	51.4	4.7	51.3	4.6	1626(C=O...B) 1713(CH ₃ C=O)	2.06(6H, s, CH ₃ COO) 4.19(3H, s, OCH ₃) 6.71—7.83 (4H, m, aromaticH)
(ii) R=Ph	2 : 1	342	344 ^{b)} 344 ^{c)}	59.7	4.4	59.9	4.5	1626(C=O...B) 1713(CH ₃ C=O)	2.00(6H, s, CH ₃ COO) 6.82—8.10 (9H, m, aromaticH)

a) Mol. ratio between acetic acid and boric acid in a molecule was determined by titration with NaOH.

Ph=phenyl

b) Molecular weight was determined by titration with NaOH.

c) Molecular weight was determined by spectrophotometry.

いてそれぞれ結晶を単離し、種々の分析を行い同定した (Table IV). その結果、サリチル酸アルキルエステルもアリアルエステルも同様に Chart 1 に示した (ii) の構造の錯塩を生成していると考えられる. 以上のことから、サリチル酸のアルキルエステルとアリアルエステルの両者のホウ酸錯塩のけい光強度の差は錯塩生成の有無に起因するのではないことがわかり、錯塩の励起状態における電子状態のちがいによるのではないかと考えられるので、次に両者の電子状態の検討を行った.

電子状態の計算

物質が励起されるとき、水素結合の形成あるいは開裂をとまなうことが種々報告されているが,⁹⁾ サリチル酸エステルのホウ酸錯塩においても同様に、光励起の際に配位結合に開裂などの変化が生じ、それがけい光強度の差異の原因となる可能性が考えられる. また一方、2-フェニルフトルイミジンにおいて励起状態の分子内電荷移動がけい光強度になんらかの関係をもつことが報告されている.⁵⁾ 更に分子内電荷移動相互作用の大きさは、ベンゼンジアゾニウム塩において、ベンゼン環への種々の置換基の導入により異なることが報告されている.¹⁰⁾ そこでサリチル酸エステル類のホウ酸錯塩の励起状態においても、アルキルエステルとアリアルエステルとで配位結合の形成に関与している酸素原子の電子分布が異なる可能性、また分子内電荷移動相互作用の寄与の大きさが異なる可能性などが考えられるので、この点に関して考察をおこなった.

以下の考察をすすめるにあたって、サリチル酸エステルのホウ酸錯塩におけるホウ素原子の原子価状態は sp^3 であるとみなされるため π 電子系への直接の寄与はないものと考えられることから、本計算においてはその影響は無視した.

9) D.L. Horrocks, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4151 (1969).

10) M. Sukigara, S. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1077 (1967).

TABLE V. Valence State Ionization Potential, Electron Affinity and Electronic Repulsion Integral of Atom^{a)}

Atom	I_r	A_r	$(rr rr)$
C	11.16	0.03	11.13
O	17.70	2.47	15.23
O ⁺	33.90	15.30	18.60

a) M.J.S. Dewar, T. Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 796 (1969)

TABLE VI. Orbital Energies and Wave Functions of Salicylaldehyde

Energy, eV	Wave function									
	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7	χ_8	χ_9	
E_1 -16.6799	φ_1	0.2602	0.4524	0.2176	0.1248	0.0971	0.1393	0.0772	0.0552	0.7918
E_2 -14.6584	φ_2	0.3964	0.1541	0.2536	0.3280	0.3886	0.4100	0.2142	0.1955	-0.4940
E_3 -13.3907	φ_3	-0.1237	0.0348	0.2202	0.3069	0.2448	0.0691	-0.5091	-0.7178	-0.0294
E_4 -11.6682	φ_4	-0.4916	-0.0136	0.4600	0.4818	0.0423	-0.4340	0.0928	0.3402	0.0053
E_5 -11.3334	φ_5	0.2643	0.5083	0.3641	-0.1744	-0.5334	-0.3126	-0.0313	-0.1620	-0.3151
E_6 -1.6744	φ_6	-0.2517	0.2706	0.1046	-0.3230	0.0906	0.2711	-0.6572	0.4780	-0.0778
E_7 -0.2376	φ_7	0.0043	-0.4961	0.4887	0.0108	-0.5042	0.4960	-0.0080	0.0063	0.1210
E_8 0.1296	φ_8	-0.4828	0.1889	0.2786	-0.4948	0.2503	0.2054	0.4812	-0.2657	-0.0431
E_9 2.9665	φ_9	0.3887	-0.3960	0.4103	-0.4134	0.4103	-0.3999	-0.1260	0.0484	0.0799

 χ : atomic orbital φ : molecular orbital

Pariser-Parr-Pople (PPP) 法によってサリチルアルデヒドの π 電子エネルギー準位と波動関数を求め、更に composite molecule 法に従ってサリチル酸エステル類の電子状態および励起状態における分子内電荷移動相互作用の計算を行った。

(1) PPP 法によるサリチルアルデヒドの π 電子エネルギー準位と波動関数の算出

サリチルアルデヒドの幾何構造は Fig. 2 に示すように仮定し、原子 r の原子価状態におけるイオン化ポテンシャル I_r 、電子親和力 A_r および一中心電子反発積分 $(rr|rr)$ は Table V に示す値を用い、また Core 共鳴積分 β_{cc} , $\beta_{c_1c_7}$, $\beta_{c_7o_8}$ および $\beta_{c_2o_9}$ はそれぞれ -2.39, -1.43, -2.67 および -2.00 eV の値を用いてサリチルアルデヒドの π 電子エネルギーと波動関数を計算した結果を Table VI に示す。なお二中心電子反発積分 $(rr|ss)$ は Pariser-Parr 法¹¹⁾ によって評価した。

Table VI の結果から算出される遷移エネルギーと実測値との一致をみるために配置間相互作用を考慮して π 電子エネルギー準位を計算した。計算には次の電子配置を考慮に入れた：

$$\psi_1 = (\varphi_3^{-1}\varphi_6), \psi_2 = (\varphi_3^{-1}\varphi_7), \psi_3 = (\varphi_3^{-1}\varphi_8), \psi_4 = (\varphi_4^{-1}\varphi_6), \psi_5 = (\varphi_4^{-1}\varphi_7), \psi_6 = (\varphi_4^{-1}\varphi_8), \psi_7 = (\varphi_5^{-1}\varphi_6), \psi_8 = (\varphi_5^{-1}\varphi_7), \psi_9 = (\varphi_5^{-1}\varphi_8).$$

ここで $(\varphi_i^{-1}\varphi_j)$ は i 番目の分子軌道から j 番目の分子軌道への一電子励起配置を示す。この結果、遷移エネルギー ($W_0 \rightarrow W_1$) は 4.6 eV と計算され、実測値の 3.8 eV とはあまりよい一致が得られなかった。なお本計算で用いたパラメータの値は通常良い値であるとされているものであるが、 $\beta_{c_1c_7}$, $\beta_{c_7o_8}$ および $\beta_{c_2o_9}$ をそれぞれ変動させて計算を行っても遷移エネルギーに大きな変化はみられなかった。

11) R. Pariser, R.G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466 (1953).

Fig. 2. Geometrical Structure of Salicylic Acid Ester

(2) Composite Molecule 法によるサリチル酸エステル類の電子状態および分子内電荷移動相互作用の計算

サリチル酸エステルの幾何構造を Fig. 2 に示すように仮定し、電子受容体であるサリチルアルデヒドと電子供与基である $-\text{OR}$ あるいは $-\text{OPh}$ の 2 つの成分に分離し、アルキルエステルの場合は 12 個の π 電子、またアリールエステルの場合は 18 個の π 電子を 2 つの成分の適当な軌道に入れてできる電子配置の相互作用を考慮して、サリチル酸エステルの π 電子エネルギー準位と波動関数を計算した。計算には基底電子配置 G 、サリチルアルデヒド側の局在励起電子配置 LE^{I} を 9 個、および電荷移動電子配置 CT を 1 個考慮した。更にアリールエステルの場合はフェノール側の局在励起電子配置 LE^{II} も 4 個考慮に入れた。計算にとり入れた電子配置のうち電荷移動をのぞく電子配置の対角要素を Table VII に示す。非対角要素の計算は $\beta_{\text{C}_7\text{O}_{10}}$ の値を -2.00 eV として行った。

電荷移動電子配置は Fig. 3 に示すように、電子供与基からサリチルアルデヒドの空軌道 φ_6 に電子が移動した電子配置をあらわす。¹²⁾ なお電荷移動電子配置のエネルギー H_{CT} はアルキルエステルでは (4) 式、アリールエステルでは (4') 式に従って計算した。

$$H_{\text{CT}} = I - A - \sum_p C_{6p}^2 (p|p|DD) \quad (4)$$

$$H_{\text{CT}} = I - A - \sum_p \sum_q C_{6p}^2 C_{4q}^2 (p|p|qq) \quad (4')$$

TABLE VII. Diagonal Elements of Electronic Configurations

$H_G = 0$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(3 \rightarrow 6) = 8.2305$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(3 \rightarrow 7) = 8.9426$
$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(3 \rightarrow 8) = 9.2001$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(4 \rightarrow 6) = 5.5197$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(4 \rightarrow 7) = 6.3263$
$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(4 \rightarrow 8) = 7.0735$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(5 \rightarrow 6) = 5.2085$	$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(5 \rightarrow 7) = 6.0989$
$H_{\text{LE}^{\text{I}}}(5 \rightarrow 8) = 6.5253$	$H_{\text{LE}^{\text{II}}}(3 \rightarrow 5) = 9.2680$	$H_{\text{LE}^{\text{II}}}(3 \rightarrow 6) = 9.1491$
$H_{\text{LE}^{\text{II}}}(4 \rightarrow 5) = 8.6489$	$H_{\text{LE}^{\text{II}}}(4 \rightarrow 6) = 8.8994$	

$\text{LE}^{\text{II}}(i \rightarrow j)$ represents a singly-excited electronic configuration from the i th molecular orbital to j th molecular orbital in salicylaldehyde.

$\text{LE}^{\text{II}}(i \rightarrow j)$ represents a singly-excited electronic configuration from the i th molecular orbital to j th molecular orbital in phenol in the case of aryl esters.

TABLE VIII. Ionization Potentials of Electron-donating Groups and Energies of Charge-Transfer Configurations

Electron-donating group	I (eV)	H_{CT}
$-\text{OCH}_3$	10.85 ^{a)}	3.6234
$-\text{OC}_2\text{H}_5$	10.50 ^{a)}	3.2734
$-\text{OPh}$	8.50 ^{a)}	4.8395
$-\text{O}-p\text{-methylphenyl}$	8.97 ^{b)}	5.3095
$-\text{O}-m\text{-methylphenyl}$	8.98 ^{b)}	5.3195
$-\text{O}-p\text{-chlorophenyl}$	9.07 ^{b)}	5.4095

^{a)} G.F. Crable, G.L. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **26**, 542 (1957)

^{b)} K. Watanabe, *J. Phys. Chem.*, **66**, 436 (1962)

Fig. 3. Intramolecular Charge-Transfer Configurations

ここで p はサリチルアルデヒド側の原子をあらわし、 D あるいは q は電子供与基 $-\text{OR}$ の酸素原子あるいは $-\text{OPh}$ 側の原子をあらわす。 C は波動関数の係数をあらわし、 A は電子受容体であるサリチルアルデヒドの電子親和力で 0.44 eV ¹³⁾ とした。 I は電

12) 次に考慮すべきと考えられる φ_7 に電子が移動した電荷移動電子配置のエネルギーは φ_6 へのそれより 3 eV も高いので CI には φ_6 への電荷移動電子配置のみを考慮した。

13) ベンズアルデヒドの電子親和力の値を近似的に用いた (W.E. Wentworth, E. Chen, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1929 (1967)).

TABLE IX. The Contributions of the Configurations in the Ground, the First Excited and the Second Excited States

Substance	Energy, eV	Contribution of configuration %			
		G	LE ^I	LE ^{II}	CT
Methyl ester	$W_0 = -0.7889$	84.3	0.2		15.5
	$W_1 = 4.1588$	15.4	6.1		78.5
	$W_2 = 4.5999$	0.0	100.0		0.0
Phenyl ester	$W_0 = -0.0497$	99.0	0.0	0.0	1.0
	$W_1 = 4.5986$	0.0	100.0	0.0	0.0
	$W_2 = 4.8483$	1.0	3.6	0.4	95.0

LE^I represents all the locally excited electronic configurations in salicylaldehyde.LE^{II} represents all the locally excited electronic configurations in phenol in the case of aryl esters.

Fig. 4. Charge Distributions in Salicylic Acid Esters in the First Excited State

子供与基のイオン化ポテンシャルをあらわし、ここではそれぞれ相当するアルコールまたはフェノールのイオン化ポテンシャルの値から Table VIII に示す値をもちいた。Hcr の計算値もあわせて Table VIII に示す。

以上のマトリックス要素を用いて π 電子エネルギー準位と波動関数を計算し、各状態における各電子配置の寄与の大きさを求めたなかで、メチルエステルとフェニルエステルについて Table IX に示す。更に Table VI と Table IX から第一励起状態における電荷分布を求め Fig. 4 に示す。その結果、アルキルエステル、アリールエステルの両者ともに、配位結合に関与する酸素原子 O₈ における π 電子密度は励起状態で増大しており、両者の間に顕著な差はみられなかった。従って両者のうち一方のみの配位結合に開裂が起こるとは考えられない。

Table IX から電荷移動電子配置が大きく寄与する励起状態および局在励起電子配置が大きく寄与する励起状態のそれぞれの電子エネルギー準位と、子供与基のイオン化ポテンシャルとの関係を求め Fig. 5 に示す。ここで明らかに、第一励起状態において、アルキルエステルでは電荷移動電子配置が大きく寄与し、アリールエステルでは局在励起電子配置が大きく寄与することが示された。

Fig. 5. Correlation between Energy Levels and Ionization Potentials of Alcohols and Phenols

— : ground state
 --- : excited state in which LE contributes predominantly
 : excited state in which CT contributes predominantly
 ● : alkyl ester ▲ : aryl ester

考 察

サリチル酸エステル類のホウ類錯塩において、アルキルエステルとアリールエステルとで発けい光能に大きな

差異が観察された (Table I および Table III). その原因の一つとして錯塩形成の有無が考えられるが, 発けい光物質の同定の結果 (Table IV), 両者ともに錯塩を形成していることが明らかになった. そこで発けい光能における差異は, 両者の励起状態における電子状態の差異によるものと考えられるので, PPP 法および composite molecule 法によって電子状態の計算を行った. 励起状態におけるホウ素原子との配位結合の状態がアルキルエステルとアリールエステルとで異なる可能性が考えられたが, 計算の結果, 配位結合の状態には大きな差異は認められなかった. 次に計算の結果に基づいて, 発けい光能に何らかの影響を与えられとされる分子内電荷移動相互作用の考察を行なった. Fig. 5 から明らかなように, アルキルエステルにおいては電荷移動電子配置が大きく

Fig. 6. An Example of Electron Distribution of LE^1 Electron Configuration

寄与する励起状態の方が, 局在励起電子配置が大きく寄与する励起状態より, エネルギー準位が低く, 一方アリールエステルにおいては逆にになっている. したがって第一励起状態は, アルキルエステルの場合には電荷移動電子配置の寄与が大きく, アリールエステルの場合には局在励起電子配置の寄与が大きいことがわかった. さらに, 第一励起状態における電荷分布 (Fig. 4) からわかるように, アリールエステルにおいてはサリチルアルデヒド側のベンゼン環がプラスに荷電し, このベンゼン環にひずみを生じるような電子構造の寄与があると考えられる. それらの考えられる電子配置のうち一つを Fig. 6 に示す.

以上の結果, アリールエステルではアルキルエステルとくらべてベンゼン環のひずみによる振動エネルギーへの移行の確率が大きく, そのために無放射遷移過程の寿命が短くなることが推定される.

以上の考察は, サリチル酸アルキルエステルとアリールエステルのホウ酸錯塩間の発けい光能の差異について, ホウ素原子が π 電子に及ぼす影響は同一であると仮定し, サリチル酸エステルでの計算にもとづいて行なったものであり, 厳密にはホウ酸と錯塩を形成していないエステル自体の発けい光能における差異を検討したものである. しかし, Table II に示すように, アルキルエステルとアリールエステル間の発けい光能の差異は, ホウ酸錯塩においてもエステル自体においても認められ, エステル自体に基づく計算結果から考察された電荷移動相互作用の因子が, 錯塩においても同一の効果を示していると考えられる. また錯塩生成による発けい光能の数百倍の増加は, カルボニル基の振動がキレート生成によっておさえられるために, 無放射遷移の速度が減少するからであるとえられる.

実験の部

けい光強度の測定 0.5% ホウ酸の無水酢酸溶液にサリチル酸エテール類のそれぞれを $1 \times 10^{-5} M$ に調製し, 日立分光けい光光度計 MPF-2A 形を使用し測定した. 標準には硫酸キニーネ ($(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$: 782.96, 0.1N 硫酸溶液) を用いた.

けい光寿命の測定 試料は上と同様に $1 \times 10^{-5} M$ に調製し, 日本分光螢光寿命測定装置 FL-10 形を使用し測定した.

試料 サリチル酸エステル類 I—IX および XII は前報⁹⁾ と同一の試料を用いた. 他の化合物はすべて文献に従って合成し, 数回再結晶をし, mp が文献値と一致したものをを用いた.

p-chlorophenylsalicylate (X) mp 79—80°, *m*-methylphenylsalicylate (XI) mp 74°, ¹⁴⁾ 2,5-dimethylphenylsalicylate (XIII) mp 37°, ¹⁵⁾ *p*-methoxyphenylsalicylate (XIV) mp 96—97°.

謝辞 本研究にあたり御指導いただいた京都大学 宇野豊三教授, 東京大学生産技術研究所 鋤柄光則助教授に感謝いたします. 御便宜下さった国立衛生試験所長 川城 敏博士, 薬品部長 井上哲男博士ならびに元素分析をいただいた三共株式会社生産研究所, けい光寿命測定に御便宜くださった日本分光工業株式会社に感謝します.

14) M. Nencki, F. Heyden, Ger. Patent 46756 (1888) [Frdl., 2, 137].

15) M. Nencki, F. Heydon, Ger. Patent 70487 (1893) [Frdl., 3, 832].