

溶液中の短寿命反応活性種のレーザー誘起蛍光(LIF)*

一ノ瀬 暢之**

溶液中の有機化合物の化学反応において生成する反応中間体としての不安定分子、ラジカルやイオン種は、その反応性の高さのため通常の熱反応では検出できるほどの濃度では生成しない。しかし、レーザーなどの強い短パルスのエネルギー源により反応を引き起こすと、それらの中間体が何らかの物理的な方法により検出可能な濃度で生成し、化学反応により消滅するまでの短時間の中でその物理・化学的挙動を観測できる。過渡吸収分光法は最も一般的な化学反応中間体の検出方法であり、光吸収をする中間体の濃度と吸光度とは比例関係にあるために吸光度の時間応答から中間体の濃度の時間変化を追跡できる。この方法の初期の時間分解能は放電フラッシュランプを利用していたため1ミリ秒程度であったのが、現在ではレーザー技術の進歩により 10^{-14} s (10フェムト秒)程度の時間分解能での測定が可能となってきた。さらにレーザーの使用により中間体検出の可能性が拡がり、検出方法は多岐に及んでいる。

レーザー誘起蛍光法 (Laser-Induced Fluorescence: LIF) は、パルスレーザーにより低濃度でも多くの光子によって確実に励起を行うことができるため、高速、高感度で中間体を検出できる手法の一つである。蛍光強度は中間体の濃度が低い場合には中間体の濃度に比例し、エンジン内の燃焼現象や気相などの反応におけるラジカルなどの検出あるいは NO_2 など微量の物質の検出において広く使われている。光化学や放射線化学反応により生成する化学中間体のLIFでは2つのパルスエネルギー源を、中間体発生と励起のそれぞれに用いて蛍光測定を行うことになる。筆者が用いた装置(図1)は紫外および可視のナノ秒パルスレーザーをほぼ

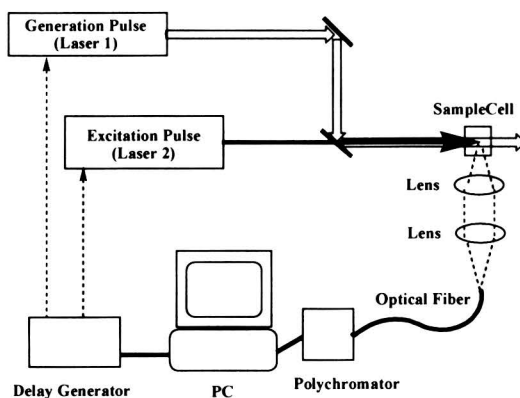


図1. LIF測定装置の概略図

同軸にガラスセルに入った溶液に入射させ、中間体の光化学的生成と励起を行い、励起中間体から放出される蛍光をレンズ光学系により分光器に導くようにしている。2つのパルスは、時間的にナノ秒からミリ秒まで可変制御できる。放射線化学反応の場合では、第一のパルスエネルギー源を電子線とすることが可能である。筆者らはこれを溶液中の化学反応中間体に適用し、検出だけではなく蛍光スペクトルなどの特性から励起状態の反応中間体の性質や構造に関する情報も得ることを目的として研究を進めている。この手法そのものはそれ程新しいものではなく、溶液中のラジカルについての測定は1980年頃にほぼ確立しており、この方法でジフェニルメチルラジカルのようなラジカルなどについて蛍光スペクトルや蛍光寿命が測定されている¹⁾。筆者らも2台のパルスレーザーを用いて2-ナフチルメチルフェニルエーテル誘導体の光 Claisen 転位反応 (Scheme 1)における中間体である1-置換-2-ナフチルメチルラジカルを蛍光により検出することに成功した

* 第147回京都化学者クラブ例会(2002年9月7日)講演

** 京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科

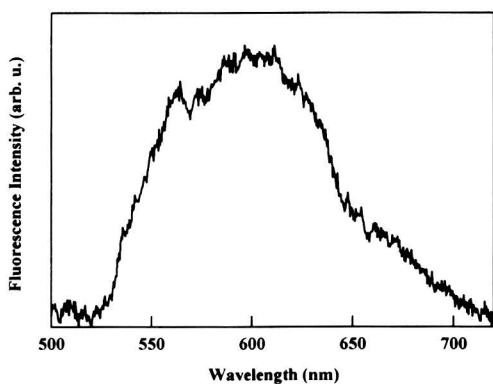
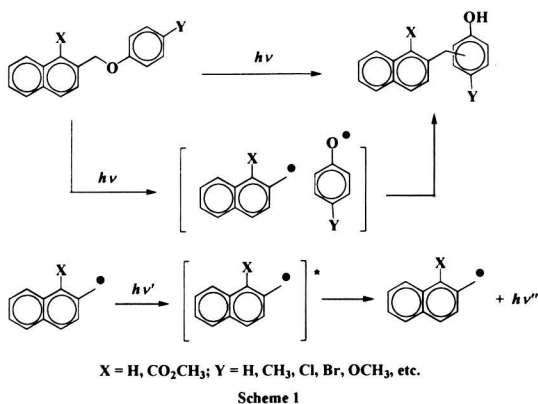


図2. 1-カルボメトキシ-2-フェノキシメチルナフタレンの308 nmレーザー照射によって生成する1-カルボメトキシ-2-ナフチルメチルラジカルの355 nmレーザー励起によって観測される蛍光スペクトル。

(Scheme 1)。この光化学反応においては反応が速く、効率良く生成物を与えるために測定を繰り返すナノ秒渡り吸収法では反応中間体を捕らえることは難しかったが、蛍光検出の感度が高いことから予想されていたラジカル中間体を観測することが可能となった(図2)²⁾。この反応については、反応初期に電子移動過程が含まれていることが溶媒効果から示唆されており、ラジカル対のスピン状態についても不明な点が多く今後さらに検討が必要である。このような蛍光性が良く知られているラジカルとは別に、筆者は主として蛍光性がほとんど知られていない溶液中での有機分子の一電子酸化体(ラジカルカチオン)の励起状態につい

ての情報を吸収・蛍光から調べることを進めている。

有機分子のラジカルイオンは、有機分子の一電子酸化還元により容易に発生することができるが、その励起状態の性質についてはほとんど知られていない。この理由は主にラジカルイオンの励起状態の寿命が短いことにある。寿命が短い理由として、(1)励起エネルギーが低い(通常1 eV程度、吸収スペクトルとして1000 nm前後の近赤外領域に観測される)ために無輻射失活過程が速いこと、(2)励起エネルギーを得てラジカルイオンから中性分子への酸化還元反応が促進されること、(3)励起によりラジカルやイオン部位の化学反応活性が増大することなどが挙げられる。これらの理由によりラジカルイオンの蛍光を測定することは非常に困難であるにも関わらず、1970-80年代に有機分子のラジカルイオンの蛍光を測定する試みが数多く行われ、論文として発表されている。これらの論文においてラジカルイオンの発生方法は、化学試薬による酸化還元や電気化学的酸化還元によるもので、蛍光観測は通常の蛍光分光光度計を用いているため、ラジカルイオンの速い副反応による生成物中性分子あるいはイオンの蛍光を測定していると考えて良い。また、Foxらによっても同様な事が指摘されている³⁾。実際、それら観測例では蛍光励起スペクトルはラジカルイオンのスペクトルとは異なっている。したがって、溶液中の励起ラジカルイオンからの蛍光の正しい測定例は、筆者らのグループを含めて数例程度と考えられている。筆者は1998年に1,3,5-トリメトキシベンゼン(TMB)という非常に対称性の良い(擬D_{3h}対称、メチル基まで考慮すると正確にはC₃対称性だが、筆者は電子的には酸素までのほぼD_{3h}対称として取り扱うことができると考えている)分子を用いて励起ラジカルカチオンからの蛍光スペクトルの測定をおこなうことに成功し⁴⁾、さらに類似した化合物(図3)について研究を進めている⁵⁻¹⁰⁾。

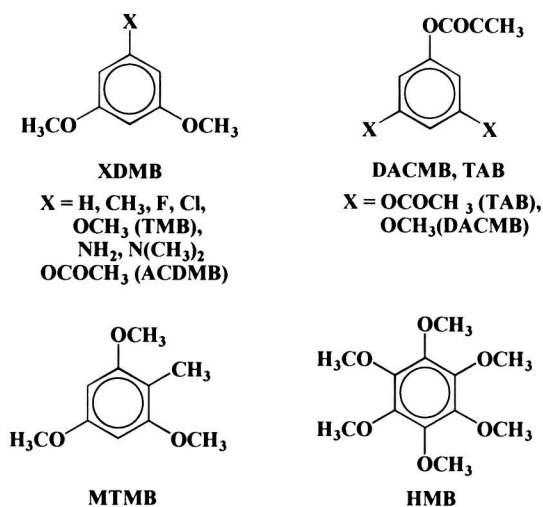
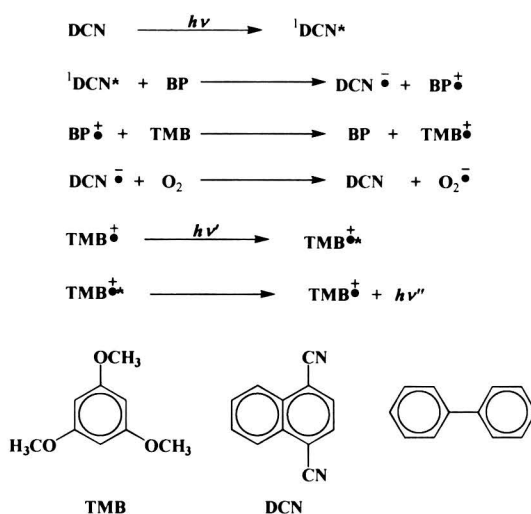


図3. ラジカルカチオンの蛍光測定に用いた化合物



Scheme 2

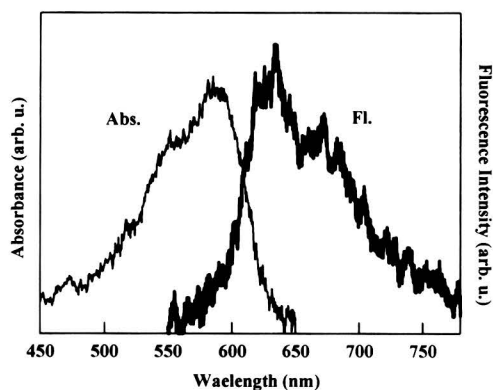
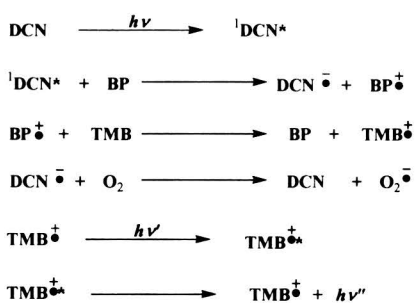


図4. 室温アセトニトリル中の1,3,5-トリメトキシベンゼンラジカルカチオンの吸収および蛍光スペクトル。

室温アセトニトリル中、**TMB** ラジカルカチオン ($\text{TMB}^{\cdot+}$) は 590 nm 付近に吸収極大を示し、この吸収帯を 532 nm レーザー光により励起すると 620 nm 付近に極大を持つ蛍光が観測された(図4)。この場合、ラジカルカチオンの発生は、発生収率を高くするために波長 308 nm のパルスレーザーによって引き起こされる光誘起-電子移動反応と二次的な電子移動反応を組み合わせで行った (Scheme 2)。光化学反応によるラジカルカチオンの生成は 1 μ 秒以内に起こり、初期濃度も 10^{-5} M オーダーであるため、電気化学的あるいは

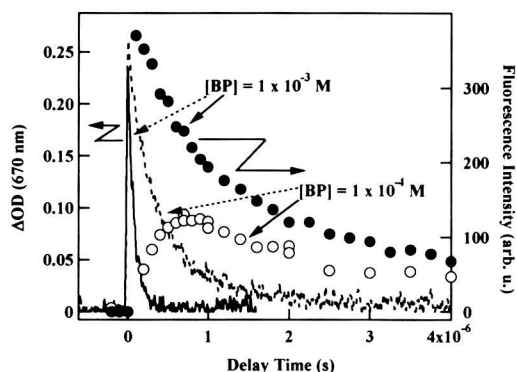


図5. ビフェニル (BP)、1,3,5-トリメトキシベンゼン (TMB)、1,4-ジシアノナフタレンを含む空気飽和アセトニトリルを 308 nm レーザーにより励起し、BP のラジカルカチオンを発生させると 670 nm にその吸収が現れる。TMB からこのラジカルカチオンへの電子移動により TMB ラジカルカチオンが生成のために 670 nm の吸収が減衰する。532 nm レーザーにより TMB ラジカルカチオンを励起し、蛍光強度を 308 nm と 532 nm のレーザーパルスの時間差を変化させると TMB ラジカルカチオンの生成、減衰に対応するプロットが得られる。

試薬による発生法と比べて極めて短時間に非常に低い濃度である。したがって、副反応による生成

物を励起する可能性はほぼ完全に除外できる。実際に蛍光強度を発生に用いた 308 nm レーザーパルスと励起に用いた 532 nm レーザーパルスの時間差 (遅延時間) に対して調べると Scheme 2 により得られるラジカルカチオン濃度の時間変化によく対応した (図 5)。一方、この分子のラジカルカチオンが蛍光性であり、他のメトキシベンゼン類のラジカルカチオンは無蛍光性であることは長らく筆者の頭を悩ませたが、これらラジカルカチオンの基底状態 (D_0 状態。この D は二重項 Doublet の頭文字) および第一、第二励起状態 (D_1 , D_2 状態) における電子構造、遷移の振動強度の理論計算を行うことにより氷解した。これと同時に気相におけるフルオロベンゼン類のラジカルカチオンの蛍光についての研究¹¹⁾ が 1970-80 年代に行われていることを知り、文献調査を行ったことも大いに助けとなった。すなわち、TMB の擬 D_{3h} 対称性のために π 電子は二重に縮重した軌道を最高被占準位として持ち、 D_0 状態のラジカルカチオンはその一つの電子が欠けたものと考えることができる (図 6)。電子が欠けた準位への縮重した準位からの電子遷移 (D_0 - D_1 遷移) は対称性のために禁制となるが、次の準位からの遷移は対称許容となる。したがって D_1 準位は存在しないに等しく (実際は Jahn-Teller 変形やメチル基の寄与による D_{3h} 構造からのずれのため D_1 状態は 0.8 eV (1500 nm) 付近に存在するが、 D_0 状態からその状態への遷移は完全に禁制である)、 D_0 - D_2

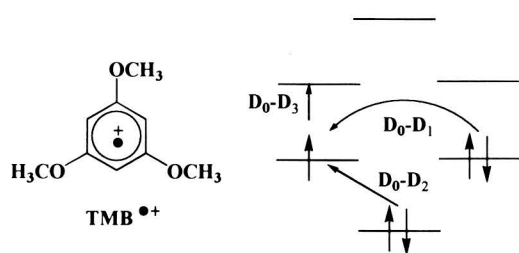


図 6. Hückel レベルにおける 1,3,5-トリメトキシベンゼンラジカルカチオンの擬 D_{3h} 対称性に基づく縮重した電子構造と対応する遷移。

準位間の高い励起エネルギーを要する遷移が事実上の励起状態への遷移となる。これに対して他の対称性を持つメトキシベンゼンでは縮重軌道は無く、ラジカルカチオンの D_0 - D_1 遷移は 1 eV (1240 nm) 付近に現れることになる。このため、450 nm 付近に現れる紫外可視領域におけるラジカルカチオンの吸収 (D_0 - D_2 遷移) においてラジカルカチオンを励起しても D_2 状態から D_1 状態への内部転換を経て D_0 状態まで速やかな無輻射過程が進行し蛍光過程は観測することができないことになる。さらに後に D_{3h} 対称性と同じ縮重軌道を与える D_{6h} 対称性分子であるヘキサメトキシベンゼン (HMB) についても同様な実験を行い、 HMB^+ の蛍光を観測したことからまさに群論の予測する通りの挙動を示すことが判った。また、1-置換-3,5-ジメトキシベンゼンのラジカルカチオン ($XDMB^+$) の蛍光測定を試みたところ、1-位の置換基 (X) が X = OH, NH_2 , $N(CH_3)_2$, Cl, F のような不對電子を持つ原子の場合蛍光を示し、X = H, CH_3 のような不對電子を持たない置換基では蛍光性を示さない (図 7) ことから電子構造が D_{3h} 対称性に近いことが重要であることが結論さ

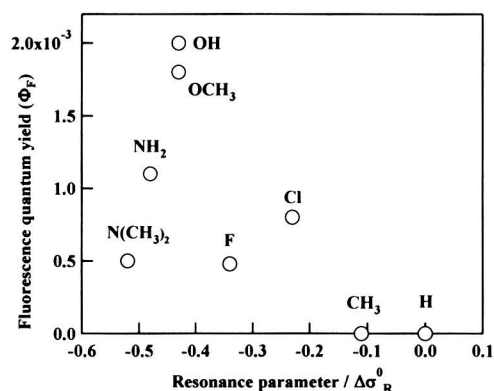


図 7. 1-置換-3,5-ジメトキシベンゼンのラジカルカチオン ($XDMB^+$) の置換基の共鳴パラメーターと蛍光量子収率。置換基の共鳴パラメーターがメトキシ基の値を外れると指数関数的に蛍光量子収率が低下することが判る。

れる。また、置換基の性質がメトキシ基から離れるにつれて蛍光量子収率が下がり、計算された D_1 状態のエネルギー準位が D_0 状態から離れて縮重が解けることが D_2 状態の D_1 状態を経由する無輻射失活過程の促進につながるものと考えられる。気相のフルオロベンゼン類のラジカルカチオンとは異なり、凝縮相におけるラジカルカチオンでは無輻射過程の影響が大きく、対称性が低いラジカルカチオンではまったく蛍光性を示さないことが特徴である。

一般に吸収、蛍光スペクトル測定は、遷移のエネルギーの他にスペクトル形状の解析から遷移に関係する分子内振動、その振動モードにおける平衡核配置の違いなど構造に関する情報を与える。また、吸収、蛍光の遷移確率を示す振動子強度、蛍光量子収率から蛍光過程の速度定数（自然放射速度定数）および蛍光寿命（励起状態の寿命）が得られる。特に励起状態の寿命は、そこから起こる化学反応の速度を見積もる上で非常に重要なパラメーターとなる。LIF 測定および過渡吸収スペクトル測定によりこれらのラジカルカチオン励起状態の光物理化学的性質について判ったことは、蛍光量子収率が 10^{-4} - 10^{-3} 程度であり、この値と吸収スペクトルから見積もった放射速度を基に寿命が 20-200 ps 程度であることである。つまり、励起状態に上げたラジカルカチオンはほとんど無輻射的に失活するのであるが、わずかに 0.01-0.1% 程の励起ラジカルカチオンが蛍光を発生し、貴重な励起状態の情報を与えるのである。次に、励起状態のラジカルカチオンの構造についての情報について考えるためには吸収および蛍光スペクトルをつぶさに見る必要がある。通常の芳香族化合物は吸収と蛍光スペクトルは互いに鏡像関係にあるが、観測された TMB^+ などのラジカルカチオンの場合もほぼ鏡像関係を示した。観測された蛍光スペクトルの幅は吸収スペクトルよりやや狭いが、これは検出器が長波長において感度が低くスペクトルは感度に対して未補正であるためである。観測を行

った擬 D_{3h} , D_{6h} 対称性を持つラジカルカチオンは三電子により占められる二重縮重軌道を持つために基底状態において Jahn-Teller 変形を受け対称性を低くすることが予想される。一方、 D_2 状態において縮重軌道は四電子を持つために Jahn-Teller 変形を受けず、ラジカルカチオンの構造は中性分子の基底状態と同様に擬 D_{3h} , D_{6h} 対称性を持つことになる（図 8）。電子スピン共鳴法により D_{3h} , D_{6h} 対称性を持つラジカルイオンの Jahn-Teller 変形は低温において確認されているが、室温では変形運動が平均化されるために変形を示す信号を与えない。そこでラジカルカチオンの対称性とスペクトル形状の関係を調べてみた。 TMB のベンゼン環にメチル基を導入した対称性の低い 2,4,6-トリメチルトルエン (MTMB) のラジカルカチオン (MTMB^+) では吸収と蛍光スペクトルの極大波長の差 (Stokes-Shift) は TMB^+ の場合より小さく、 TMB^+ より対称性の高い HMB^+ では

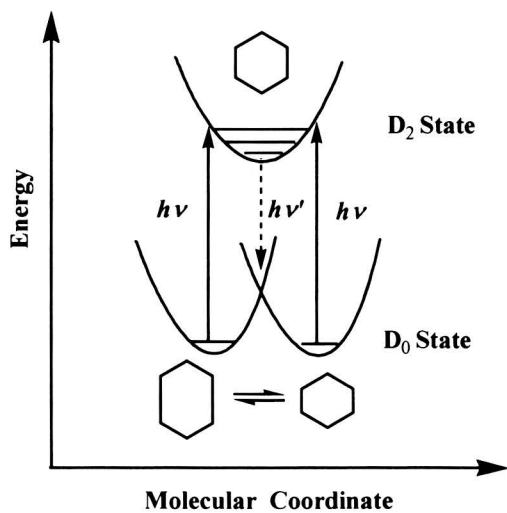


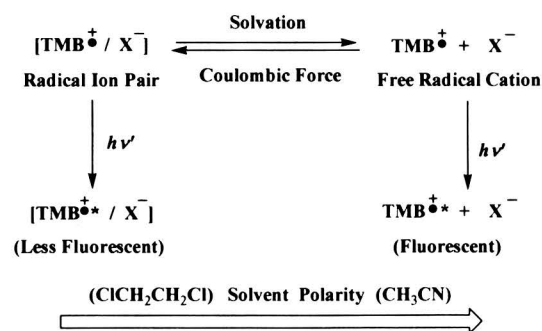
図 8. D_{3h} , D_{6h} 対称性を持つラジカルカチオンの Jahn-Teller 変形と付随するポテンシャルエネルギー。励起状態では Jahn-Teller 変形を受けず、Jahn-Teller 変形を受けた状態ではポテンシャル曲面は左右に分裂する。Stokes Shift ($= h\nu - h\nu'$) は、Jahn-Teller 変形が大きいほど大きくなることが判る。

Stokes-Shift は大きくなっていることが判った。これは対称性が高いほど基底状態と励起状態の核配置の差が大きくなっていることに起因し、間接的ながら室温における Jahn-Teller 変形の大きさを表しているものと考えられる。また、同じ TMB^+ についても、強く溶媒和する極性溶媒ほど Stokes-Shift が小さくなることが観測された。この場合では、通常極性分子の吸収・蛍光とは全く逆の挙動であり、ラジカルカチオンの溶媒和が電子状態の対称性を崩すことで Jahn-Teller 変形の大きさが小さくなるものと考えられる。

さらに LIF 測定により励起状態ラジカルカチオンの化学的性質についてもいくつかの知見を得た。一つは、ラジカルカチオンの励起による酸化力増強効果であるが、これは従来から予想されている通りの挙動である。ラジカルカチオンを与えるイオン化ポテンシャル (IP ; $IP(\text{TMB}) = 8.11 \text{ eV}$) 以下の IP を持つ中性分子はラジカルカチオンにより酸化を受ける。さらに励起状態ラジカルカチオンは IP に励起エネルギー (2.03 eV(TMB^+)または光子エネルギー) を加えた値 (10.04 eV) よりも低い IP を持つ分子まで酸化を行うことができる。これはラジカルカチオンの蛍光を調べる上で溶媒効果の一つとして観測されており、水、アセトン、ベンゾニトリル、アルカン中では励起 TMB^+ ($\text{TMB}^{+\bullet}$) からの蛍光は観測されない。すなわち、 $\text{TMB}^{+\bullet}$ は、溶媒を酸化して中性の TMB となり溶媒ラジカルカチオンを生成するが、再び速やかに基底状態 TMB^+ と中性溶媒分子となるため、ナノ秒オーダーの分光においては見かけ上何も起こらないことになる。この一連の過程の速度に関しては、フェムト秒からピコ秒の時間領域の測定が望まれる。同様に TMB^+ のメトキシ基の一つをアセトキシ基にすると、アセチル基の π 電子による分子内蛍光消光により蛍光量子収率が低下し、ジアセトキシ体、トリメトキシ体で蛍光観測が不能となった (アセトキシ基の数 = 0,1,2,3: TMB, ACDMB, DACMB, TAB, 図 3 参照)。

ラジカルカチオンの生成においては必ず対イオンの生成を伴うため、イオン対の挙動に関する情報が $\text{TMB}^{+\bullet}$ の蛍光から得られるはずである。 TMB^+ の生成を極性の高いアセトニトリル中で行うとイオン対は溶媒和により解離するが、極性の低い 1,2-ジクロロエタン中で行うとイオン対を形成する方向の挙動を示す^{8,9)}。それぞれの溶媒中での TMB^+ の生成方法は、アセトニトリル中では光化学的な 2 分子反応であるのでイオン対を初めに生成し、1,2-ジクロロエタン中では放射線化学反応によりフリーな TMB^+ と塩素アニオンが初めに生成する。詳細な記述は省くがイオン対では励起エネルギー移動や電子移動相互作用が起こるために $\text{TMB}^{+\bullet}$ の蛍光は強く消光を受ける。したがって、 TMB^+ の生成と励起のタイミングを変化させることによりイオン対の動的挙動に対応した蛍光強度の観測時刻による変化、すなわちアセトニトリル中では蛍光は増大、1,2-ジクロロエタン中では減少が観測されることになる (Scheme 3)。このイオン対に関する挙動は、溶媒効果とともに凝縮相でのラジカルイオンの蛍光挙動において重要な要素となり、気相における研究との違いが顕著となる。詳しくは、原報^{8,9)} あるいは既報の総説⁵⁻⁷⁾ を参照されたい。

我々が行ったレーザー誘起蛍光法による蛍光性ラジカルカチオンの研究例は、光化学、放射線化学の長年の謎であった溶液中におけるラジカルイオン種の無蛍光性についての説明を与えるとともに



Scheme 3

に、その原理が Hückel レベルの分子軌道法で十分説明ができるため群論や量子化学、あるいは光化学、放射線化学の良い教材として活用できるのではないかとと思われる。また、さらに分子を検討することにより、微量分子の一電子移動現象を蛍光により検出できるプローブの開発につながるものと期待している。

参考文献

- 1) 例えば J. C. Scaiano, L. J. Johnston, W. G. McGimpsey, and A. Weir, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 22 (1988); L. J. Johnston, *Chem. Rev.*, **93**, 251 (1993).
- 2) Y. Yoshimi, K. Mizuno, H. Maeda, N. Ichinose, T. Tanaka, and S. Kawanishi, *Chem. Lett.*, **2001**, 252.
- 3) D. T. Breslin and M. A. Fox, *J. Phys. Chem.*, **98**, 408 (1994).
- 4) N. Ichinose, T. Tanaka, S. Kawanishi, T. Suzuki, and K. Endo, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7923 (1999).
- 5) 一ノ瀬暢之, 真嶋哲朗, 光化学, **31**, 2 (2000).
- 6) N. Ichinose and T. Majima, *The Spectrum*, **13**(4), 14 (2000).
- 7) 一ノ瀬暢之, 真嶋哲朗, 放射線化学, No.72, 31 (2001).
- 8) N. Ichinose and T. Majima, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 15 (2000).
- 9) N. Ichinose, T. Tanaka, S. Kawanishi, and T. Majima, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 293 (2000).
- 10) N. Ichinose and J. Kinugasa, T. Hoshiba, K. Endo, and T. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 270 (2002).
- 11) M. Allan, J. P. Meier, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 442 (1975); V. E. Bondybey, C. Vaughn, T. A. Miller, J. H. English, R. H. Shiley, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6303 (1981); and references cited therein.