

Application News

No. A560

光吸収分析

特異な蛍光現象の観察

吸光度スペクトルや蛍光スペクトルから、電子状態（基底状態や励起状態）の遷移過程を調べることができます。電子状態に関して Kasha 則やフランクコンドンの原理など様々な法則が知られていますが、より複雑な現象や例外も確認されています。特に有機物の発光においては、分子構造や周囲との相互作用によって得られるピーク位置やピーク形状が大きく変化することが知られており、例えば立体構造、異性化、溶媒の極性、粘度、pH などが影響を与えられています。

アプリケーションニュース No. A533 では 2 分子を含む光遷移の例としてピレンのエキシマー発光を紹介しましたが、今回は極性溶媒中と無極性溶媒中で異なる蛍光を示す試料と第二励起一重項状態 (S_2 状態) から発光する試料を分光蛍光光度計 RF-6000 で測定しましたのでご紹介します。

K. Sobue

■ 無極性溶媒中と極性溶媒中における蛍光

10 mg の p-ジメチルアミノベンゾニトリルとアントラセンをそれぞれ無極性溶媒（シクロヘキサン）と極性溶媒（ジクロロメタン）に溶かし、吸光度スペクトルを表 1 の条件で測定を行いました。図 1 に示すように p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液は無極性溶媒で 282 nm に極性溶媒で 294 nm にピークが確認でき、アントラセン溶液は無極性溶媒で 339、357、376 nm に極性溶媒で 341、359、378 nm にピークが確認できました。一般的に極性の大きな溶媒を使うと吸収スペクトルのピークは長波長側にシフトします。励起状態の分子では電荷が大きく局在化するために、基底状態よりも極性が大きくなります。そのため、極性の大きな溶媒の方が、静電相互作用が増すので安定化の効果が大きくなるためです（エネルギー的に低くなります）。

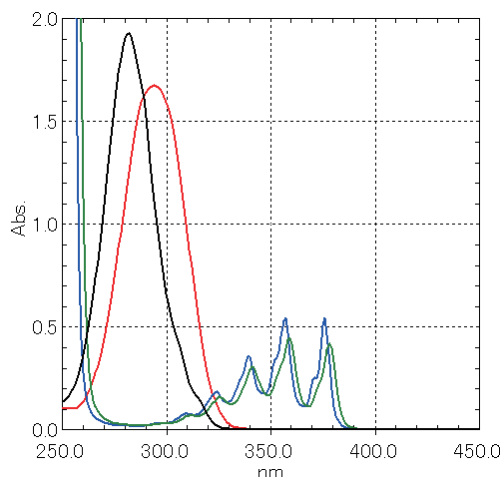


図1 吸収スペクトル

黒：p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液（溶媒：シクロヘキサン）
赤：p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液（溶媒：ジクロロメタン）
青：アントラセン溶液（溶媒：シクロヘキサン）
緑：アントラセン溶液（溶媒：ジクロロメタン）

表1 測定条件

装置	: UV-2600
波長範囲	: 250 ~ 450 nm
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
スキャンスピード	: 中速
バンド幅	: 1.0 nm
光源切替波長	: 323 nm

次に表 2 の条件で蛍光スペクトルを測定しました。図 2 には 100 倍希釈した p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液の蛍光スペクトルを、図 3 には図 2 のピーク値で規格化したデータを示します。また、図 4 には 20 倍希釈したアントラセン溶液の蛍光スペクトルを示します。

表2 測定条件

装置	: RF-6000
励起波長	: 282/294/339/341 nm
測定波長領域	: 310 ~ 550 nm/350 ~ 550 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 200 nm/min
バンド幅	: Ex 5.0 nm/Em 5.0 nm

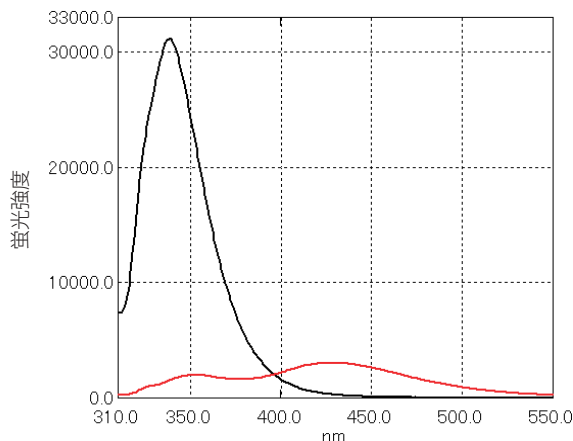


図2 蛍光スペクトル

黒：p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液（溶媒：シクロヘキサン）
赤：p-ジメチルアミノベンゾニトリル溶液（溶媒：ジクロロメタン）

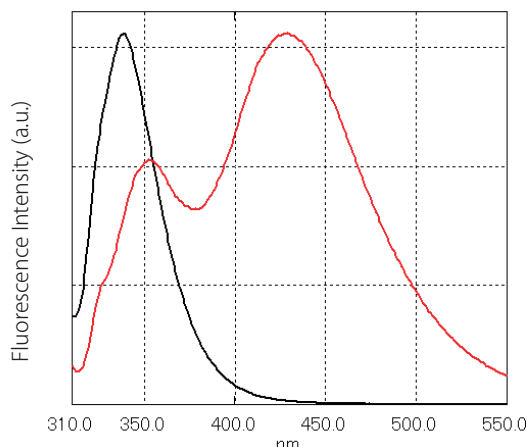


図3 図2をピーク値で規格化したスペクトル

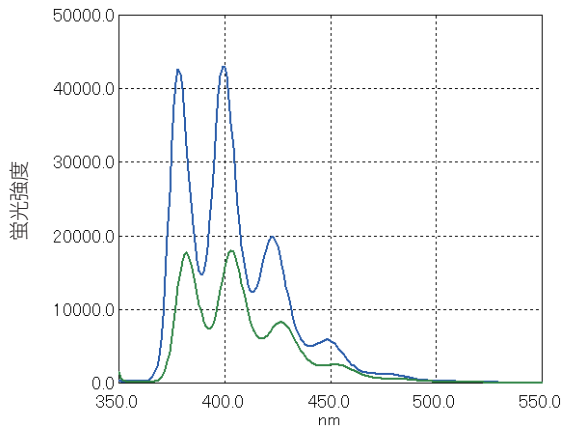


図4 蛍光スペクトル
青：アントラセン溶液（溶媒：シクロヘキサン）
緑：アントラセン溶液（溶媒：ジクロロメタン）

図4に示すアントラセン溶液では、無極性溶媒と極性溶媒でピーク波長が小さくシフトしていますが、スペクトル形状は大きく変化していないことがわかります。一方、図2に示す p-ジメチルアミノベンズニトリル溶液では、無極性溶媒で 340 nm 付近に、極性溶媒で 350 nm と 430 nm 付近に蛍光ピークが確認でき、スペクトル形状が無極性溶媒と極性溶媒で異なることがわかります。これは、無極性溶媒中では励起前後で p-ジメチルアミノベンズニトリルは平面型構造であることに対し、極性溶媒中では励起後に C-N 結合に関する回転によって安定化する状態が存在し^{*1}、その状態からの蛍光も同時に観測されているためです¹⁾。なお、平面型は局在励起 (Local excitation: LE) 状態と定義され、ねじれ型はねじれた分子内電荷移動 (Twisted Intramolecular Charge Transfer: TICT) 状態と呼ばれています。

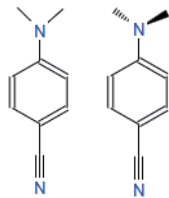


図5 p-ジメチルアミノベンズニトリルの構造図
左：平面型、右：ねじれ型

*1 極性溶媒中で、分子内の電子供与性アミノ基から電子求引性シアロ基への電子移動 (CT) に起因します。

表3 測定条件

装置	: UV-2600
波長範囲	: 300 ~ 750 nm
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
スキャンスピード	: 中速
バンド幅	: 1.0 nm

表4 測定条件

装置	: RF-6000
励起波長	: 339 nm
測定波長領域	: 310 ~ 550 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 200 nm/min
バンド幅	: Ex/Em 5.0 nm
感度	: Low

■ 第二励起一重項状態からの発光現象

アズレン溶液 (溶媒: エタノール) を、表3の条件で吸収スペクトル測定を行い、その溶液を 100 倍に希釈して表4の条件で蛍光スペクトル測定を行いました。

図6に示す吸収スペクトルから、紫外領域に基底状態 (S_0) から第二励起一重項状態 (S_2) の吸収が、可視領域に S_0 から第一励起一重項状態 (S_1) の吸収が確認できます。図7に示す蛍光スペクトルの発光位置と図6の結果から、発光は S_2 から S_0 への蛍光が起こっていることが予想されます。通常の有機化合物の多くが Kasha 則に従い、最低励起状態から発光しますが、アズレンの場合は Kasha 則とは異なった発光遷移を示していることがわかります。

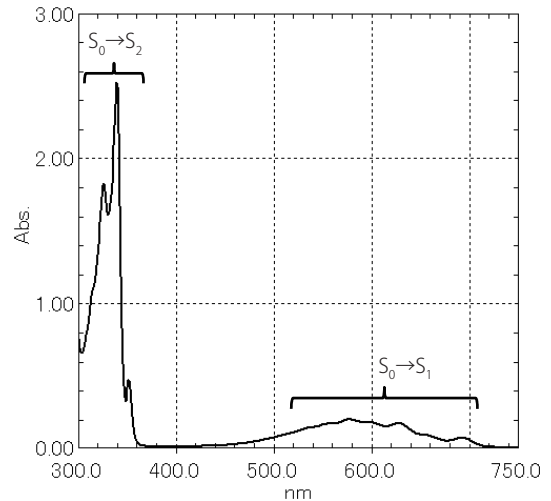


図6 アズレン溶液 (75 mg/L) の吸収スペクトル

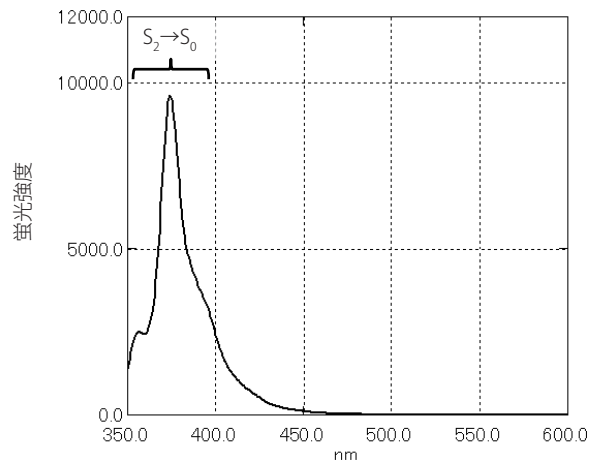


図7 アズレン溶液 (0.75 mg/L) の蛍光スペクトル

■ まとめ

分光蛍光光度計 RF-6000 を用いて、極性溶媒中と無極性溶媒中で異なる蛍光を示す試料や第二励起一重項状態から発光する試料の測定を行いました。吸収スペクトルと蛍光スペクトルから電子の遷移過程を相補的に理解できるため、物質の状態をより詳細に調べることができます。

参考文献

- 1) Nicholas J. Turro ほか「分子光化学の原理」井上晴夫・伊藤攻 監訳、丸善出版、204-218 (2013)