

有機螢光体の発光能と光化学反応性

藤 森 栄 二

1. ま え が き

従来有機化合物の代表的な物性である色は、主に染料として広く用いられ、われわれの日常生活を明るく楽しいものにするのに役立つ、その色の原因である光の吸収の面から物質の定量確認がなされる場合が多か

つた。その特異な応用としては、生体染色として組織・細胞・細菌の研究に向けられると共に、更に医薬品への橋渡に役立つ、又写真の光学増感剤として特定の色素で乾板を染めて臭化銀の感光性を、その色素の固有吸収の長波長域にまで拡げることができ、その上に天然色写真の進歩ももたらされて来た。しかし、この特異な光増感剤の原理は、一般的には第一の物質により吸収されないでも、第二の物質により吸収される光エネルギーが第一の物質に手渡されるならば、その光で第1の物質を変化させることができるということであるが、ここで吸収されたエネルギーが如何にして他に伝わるか、その機作の詳細は今日なお不明である。

一方、既に自然界においてはさまざまな有機色素が存在して、われわれの眼を楽しませてくれるのみでなく、特に光化学的に重要な生理作用を営み、エネルギーの伝達を巧みに行っていることは、大切な眼の感光物質ロドプシン、光合成のクロロフィル、生物発光のルシフェリンその他多くの天然色素系を見れば明らかである。特にこれら色素のエネルギー利用における感光物質としての役割は、予想以上に大きい。これらの試験管内での研究に始まる更に大規模な利用の研究は、われわれの生活に直接結びつくものであり乍ら化学の分野において最も取残されたものである。

しかし、最近有機物の光化学的研究も漸く進められ、その光化学反応性や発光性に立脚した利用法も、発展の途上に昇つて来た。発光による物質の定量、更に光増感剤、感光色素、特殊染料、プラスチック又シンチレータ等はこの例で、最近は放射性同位元素による atomic tracer に対し、螢光体を特定物質につけ molecular tracer としてその発光性を利用することも発展して来た。

著者の研究室では、つとにこの有機化合物の光化学性

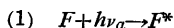
——有機螢光体によつて吸収された光エネルギーは、どんなプロセスで発光し、又他の物質にどのように伝えられ、発光能は如何に変化するか。著者により作られ、研究されている有機螢光体につき、また新しいこの光化学分野への紹介をかねて、ここに報告する。——

に着目して、現在までいくつかの螢光・感光物質を新に合成し、そのスペクトル構造・発光性・光化学増感その他光化学反応の研究を進めており、最近では前記ロドプシン・クロロフィル光反応の人工模型もでき上つている。ここでは、特にその基礎になる発光能並びに光化学反応性につ

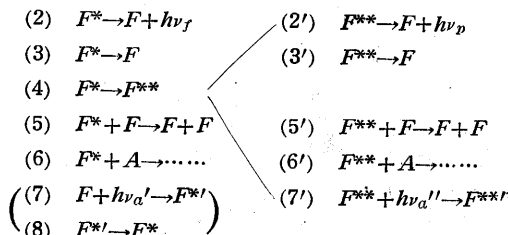
いて、研究の一部を加えて概説する。

2. 発光能の一般的考察

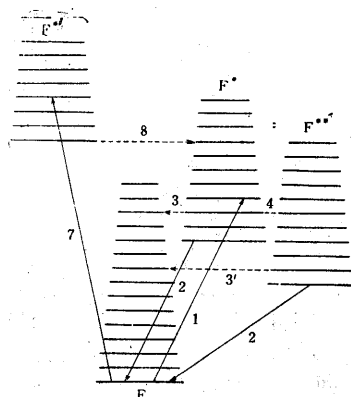
まず複雑な有機化合物 F が光量子を吸収すると、励起状態 F^* に達する。



この励起されたものが次に辿る運命を考えて見ると、次のようなプロセスが考えられる。



これらをその化合物の電子及び振動エネルギー準位とその遷移で図解すると第1図の通りである。(1)で励起された F^* は、一般に溶液内でその励起寿命の中に、励起エネルギーの一部を振動エネルギーに散逸して、一番低



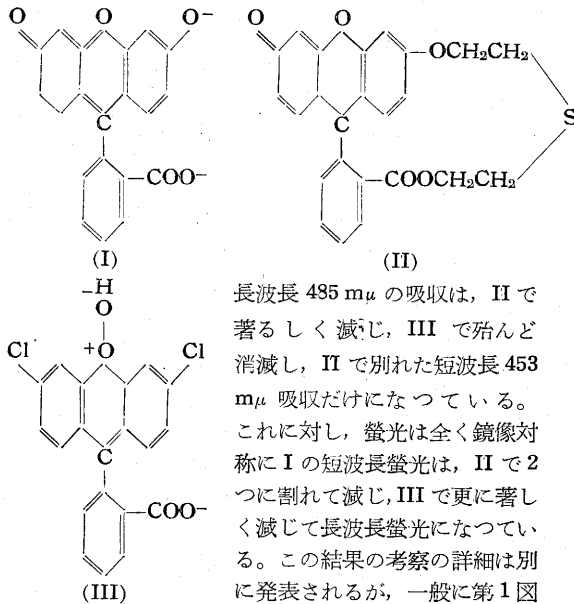
第 1 図

い振動レベルから (2) のプロセスで蛍光を發する。(7) で示した吸収でより高い励起状態 F^{*1} に達するものも、(8) のプロセスで無輻射遷移して F^{*2} に落ち、(2) と同様に蛍光する。従つて発光能は、吸収したエネルギー又は量子に対する発光したエネルギー又は量子の割合で示され、前者をエネルギー収率 ϕ 、後者を量子収率 Q と呼び、次の關係に在る。

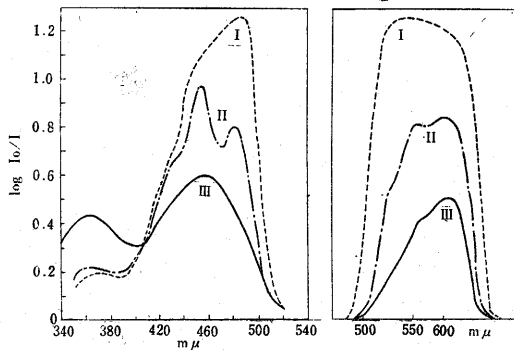
$$(9) \quad Q = \frac{\lambda_a}{\lambda_e} \phi$$

ここで、 λ_a, λ_e はそれぞれ吸収及び発光波長である。蛍光量子は、一般に励起吸収量子より、Stokes の法則によりエネルギー小であるから、 $\lambda_e > \lambda_a$ で ϕ は Q より小さい。又 Q は励起波長に無関係で、従つて ϕ は λ_a に比例する。

蛍光の強さが、吸収の強さと密接に関連することは以上で了解されるが、吸収波長 λ_a と蛍光波長 λ_e が何によつて決定されてくるかは、著者¹⁾の合成した一連の蛍光体の研究で明らかである。次に三つの蛍光体の吸収並びに蛍光スペクトルを第2・第3図に示す。図のように、I, II, III と吸収も減ずると共に蛍光も減じ、且つ I の



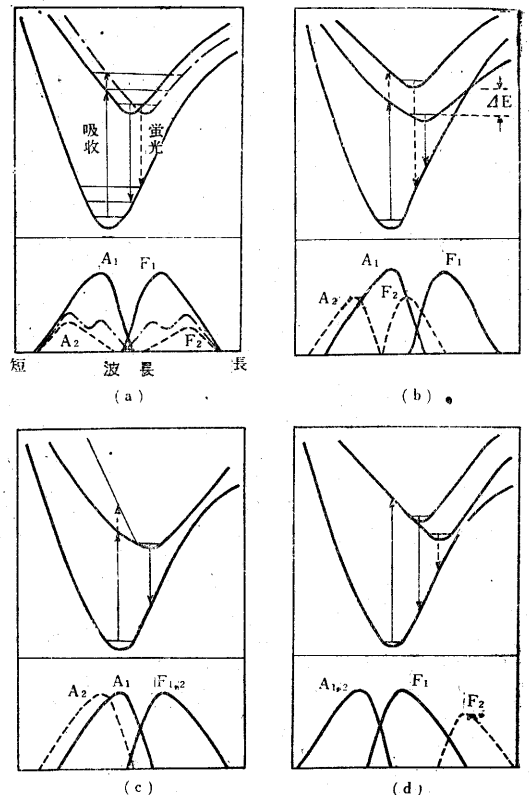
長波長 485 $m\mu$ の吸収は、II で著るしく減じ、III で殆んど消滅し、II で別れた短波長 453 $m\mu$ 吸収だけになつている。これに対し、蛍光は全く鏡像対称に I の短波長蛍光は、II で2つに割れて減じ、III で更に著しく減じて長波長蛍光になつている。この結果の考察の詳細は別に発表されるが、一般に第1図



第2図

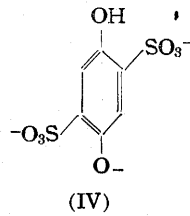
第3図

に示した電子エネルギー準位は、その分子構造、特に二重結合の π 電子の共鳴構造により左右される。その振動エネルギー準位も、分子構造により決定され、特定の振動状態で特定の電子遷移が行われることは、いわゆる selection rule で決定される。現在のように骨格になる共鳴構造には変化がないが、置換基によつて、その寄与の程度が異なる場合、振動状態にも影響すると共に、 π 電子が分子の端から端まで自由に動きうる I では、長波長吸収で強く、比較的短波長に蛍光し二つのスペクトルの重りも大きいが、II, III と動きが抑えられるにつれて共鳴悪く、短波長吸収にずれると共に更に長波長蛍光を弱く示し、二つのスペクトルの重りは小さく反対方向に離れて行くことを示す。これを配位座標で示すと第4図 (a) の通りで、蛍光体に一般的に見られる吸収と蛍光スペクトルの鏡像対称から、励起と基底状態の振動レベルの間隔はほぼ等しく、吸収・蛍光波長すなわちスペクトルの位置はポテンシャル曲線の相対的配置で決るから、現在の場合は左右の移動で説明される。これに対し上下の移動で示される (b) のような場合も多く、このような場合には吸収が長波長になれば、蛍光も長波長に移動するというように同じ方向に吸収と蛍光スペクトルが動く。後に上げる4個イオンの蛍光体 (V) は、蛍光が青空色で強く3個イオンの蛍光体 (IV) の紫色蛍光より長



第4図

波長に在るが、²⁾ 吸収も同じく長波長に伸びていて励起状態が基底状態に全体として近接していることを示す。これ以外に特別の場合として、吸収波長が変わっても蛍光波長はあまり変わらない (c) の場合と、吸収は変わらないのに蛍光が変る (d) もあり得る。これらが溶媒その他物理的状态の変化に帰される場合もある。



さて励起分子 F^* が、(2) の蛍光過程だけで基底状態 F に戻るならば、前述の蛍光の量子収率は 1 になる筈である。ところが、最も収率の高い上述の I のフルオレツセインでも量子収率は 0.77~0.79 で、エオシンでは 0.12、クロムフィルでは 0.2~0.15 程度⁷⁾ で、全く発光しない有機物も多いことは周知の事実である。従つて (2) の蛍光過程と平行に (3)~(6) の変化を受けるもので、(3) は励起分子が、そのまま発光せずに基底状態の高い振動状態に内部転換する場合で、(4) は別の寿命の長い準安定な励起状態 (3 重項状態) に達し、ここで (2') の発光を發するか (3') の内部転換を受けるか、(5') (6') の反応を受けるかする。光吸収して F^{**} 状態に容易に達する場合、その状態で (7') の別の吸収が可能になり、光照射を止めると再び F 状態に戻り、光可逆的に変色するいわゆる phototropy が行われる。著者³⁾ により色素を蛋白質の特定の場所に特殊な結合させることにより、網膜視紅に類似の光反応を示す色素蛋白質の合成がなされているが、この時 (2) の過程は全く失われ、発光せず上の原理に従っているものと考えられる。

次に大切な励起状態 F^* , F^{**} の反応は、(5), (5') による同分子間でエネルギー移動するものと、(6), (6') の他の物質にエネルギーが利用される反応である。後者がいわゆる光化学初期反応でこれに従属する暗反応があれば、複雑な反応が進行する可能性が与えられる。(2)~(6) 並びに (2')~(6') は、お互いに競争するわけで、この中最も早いものが優勢で、(2) 又は (2') 以外のプロセスのいずれかが (2), (2') よりも早いと、蛍光又は燐光は抑制され発光能を減少することになる。従つて発光能は、これら他のプロセスの目印となるものである。

3. 発光能と光化学反応性、特に光酸化還元

前節で示した (4) のプロセスで F^{**} が形成される場合にも、室温での通常の溶媒では、熱擾乱のため (3') 並びに (5'), (5') の反応が迅速に起り燐光せず、(3'), (5'), (6') は見掛上 (3), (5), (6) と区別できない。低温で熱振動エネルギーへの散逸やエネルギー移動の妨げられるような剛体溶媒で始めて (2') のプロセスで燐光現象を示すわけである。

従つて、室温で通常溶媒での発光を問題にする時、左側の諸反応だけについて考えれば良く、(1)~(6) の速度恒数をそれぞれ $k_1 \sim k_6$ とすると

$$(10) \quad \frac{d[F^*]}{dt} = k_1[F] - k_2[F^*] - k_3[F^*] - k_4[F^*] - k_5[F^*][F] - k_6[F^*][A]$$

定常状態で $\frac{d[F^*]}{dt} = 0$ 故

$$(11) \quad [F^*] = \frac{k_1[F]}{k_2 + k_3 + k_4 + k_5[F] + k_6[A]}$$

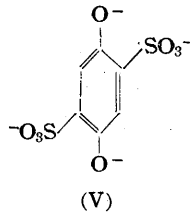
その時の見掛けの発光強度 f は

$$(12) \quad f = \kappa[F^*] = \frac{\kappa k_1[F]}{k_2 + k_3 + k_4 + k_5[F] + k_6[A]}$$

$[A] = 0$ の時の発光強度 f_0 は

$$(13) \quad f_0 = \frac{\kappa k_1[F]}{k_2 + k_3 + k_4 + k_5[F]}$$

従つて前述のように、 k_2 に比して k_3, k_4, k_5 が大になると f_0 は減少する。このことをヒドロキノン-2,5-ジスルホン酸の強アルカリ溶液での 4 個イオン (V) の青空色発光の温度変化の研究結果²⁾ の第 5 図 (A) で示す。温度上昇により、蛍光体 (IV) では見られない発光の減



弱を示し、(3) の電子励起エネルギーが同分子内で振動廻転エネルギーとして消費される過程が促進され、 k_3 が著しく増大

するためと考えられる。このことは前節で示したように (V) で励起状態が基底状態に近ずき、遂に交叉して第 4 図 (b) の ΔE の活性化エネルギーの山を越えて、(3) の反応が熱的に起ると考えればよい。

更に (12), (13) 両式より

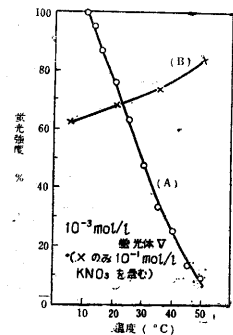
$$(14) \quad \frac{f}{f_0} = \frac{1}{1 + \frac{k_6}{k_2 + k_3 + k_4 + k_5[F]}[A]}$$

これが f と $[A]$ の関係で良く一致する場合もあるが、deviate する場合もある。後者の一例は、次節で示すが、 $[A]$ が増大すると f も減少して、0 に近づいてよい筈であるが、ある一定の限界値に近づいて 0 にならない場合がある。この時 F と A の相互作用で生じた生成物が弱い発光能を持つためである。又反対の方向に deviate する場合は、 F と A の発光しない複合体が生じ、残りの F と A が二重に作用して更に発光を阻害すると考えられる。

さて上のことは f と $[A]$ の関係であるが、

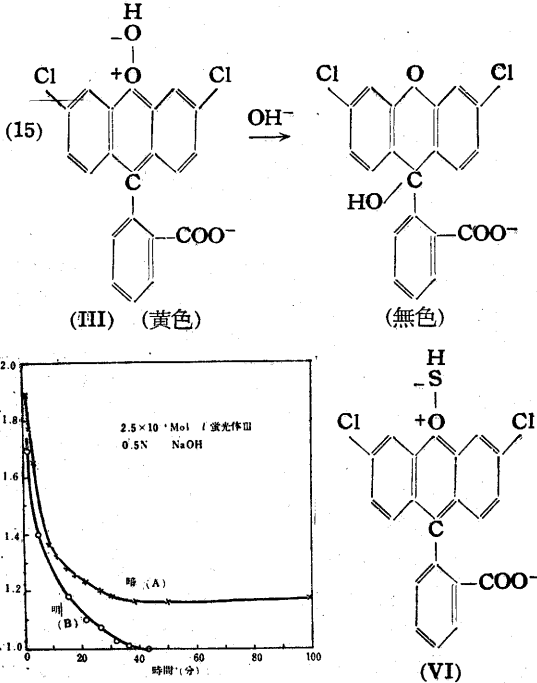
$$\frac{k_6}{k_2 + k_3 + k_4 + k_5[F]}$$

を一定と考えた場合のことで、これが変れば勿論 f の変化は複雑になる。 k_6 だけが大きくなれば $[A]$ 一定でも f は減少し、他物質へのエネルギー移動の効率がこれで決まる。ところが、 $k_2 \sim k_5$ がこれに比して増大すると逆に f/f_0 は増大する。すなわち (2)~(5) の反応が早くなると、(6) の反応を受けることが少くなる。 k_2 が大、すなわち励起寿命が短く発光早い程、 $[F]$ が大で同分子でエ



第 5 図

エネルギー消費がある程、又 $k_3 \sim k_5$ が大で発光能の小さい螢光体程、エネルギーが利用され難い。後者の例を (V) の螢光体の NO_3^- によるエネルギー移動で第 5 図 (B) に示す。²⁾ (V) の螢光は NO_3^- の存在で減弱するが、温度上昇で前述の如く k_3 が増大すると、 NO_3^- による反応を受け難く、逆に螢光阻害の減少を明かに示している。他の例として、(6) の反応が基底状態の F でもゆつくり起るような反応の研究結果を示すと、(3)~(5) の反応が (2) を全くは抑制しないで第 2 図のように発光する螢光体 (III) が、 OH^- イオンの共存で OH^- 転移する反応 (15) は、第 6 図 (A) のように暗反応でも起るが、



第 6 図

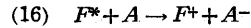
光吸収した励起寿命の中に (6) 反応が起り、光で加促される明反応 (B) を示す。これに対して化合物 (VI) は、全く非螢光性で、他の反応が迅速に起り、(6) 反応による明反応は困難で、 SH^- 転位の暗反応のみが起る。

以上の実験結果からも、励起寿命ができるだけ長く、又発光能の良い螢光体がエネルギーを他に与えたり、光反応するのに都合が良いことになる。

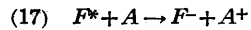
しかし、これは F^* 状態の寄与する場合のことで、(4) の反応で F^{**} が生成し、しかも (3'), (5') が起り難く (6') の反応を早く行えば、 F^{**} 状態が長い寿命の状態であることと共に、発光能の小さい螢光体でもより良くエネルギーを他に与えて光反応を起しうると考えられる。現在研究を進めている、螢光の量子収率の小さいクロ、フィルによる光増減反応⁶⁾でも良く行われ、螢光体の電子状態のみでなく、特に A の特異性・反応性の影響に注目しなければならぬ。

クロ、フィルの光反応のみならず、一般螢光体に対する A のこの特異性の一つは、それが電子の授受を営む酸化還元剤であるということ、第二はその構造上の特

異性で、エネルギー移動に都合な分子結合と関連すると考えられ、より一般的な立場から次節で報告する。ここでは、酸化還元の特異性であるが、すでに第 5 図に示したような、螢光体 (V) の場合、 NO_3^- ばかりでなく、 IO_3^- 、更に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ と酸化力の増大と共に発光は減弱し、(6) の光化学初期反応は次の (16) 式の如きもの



と推定される。このことは、他の有機螢光体についても相当普遍的に見られることで、逆の酸化型の螢光体 (I) の実験結果⁴⁾を上げると Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Tl^{3+} , Cr^{2+} と酸化還元電位が卑になるにつれ、同様発光減弱し、(17) 式的光反応が起るであろう。



ここで示されることは、基底状態では殆んど許されなかつた電子の授受が、螢光体の光吸収による励起状態で、 π 電子がより高い電子軌道に上げられると始めて可能になる事実を示すもので、励起状態での螢光体の標準酸化還元電位 E_{0F^*} の見掛けの上昇を示す。すなわち

$$(18) \quad E_{0F^*} - E_{0A} = \frac{RT}{F} \ln K^*$$

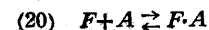
光吸収でエネルギー含量を増し、光吸収に直接関与する π 電子系の電子親和力を変え、一種の光化学平衡のつれを示すと共に、活性化エネルギーをも変えるものと考えられる。これは、光増減反応の初期反応として注目すべきことである。

4. 分子複合体形成によるエネルギー移動

しかし、上の光酸化還元の初期反応でも単に酸化還元電位の順に反応も進むかという点、特に相手が有機化合物の場合そう簡単には行かない。実際の反応速度恒数 k が平衡恒数 K と平行するのは、限られた場合で、良く知られている有機反応の Hammett の法則のように構造類似の一連の置換体による同じ型の反応で始めて (19) 式の関係にある。

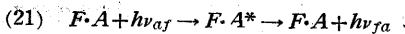
$$(19) \quad \log k = \rho \log K + a$$

ここで ρ は、反応のタイプによる恒数で、反応の活性複合体の形によると考えられ、これが第二に考察すべき構造上の特異性である。励起状態では短い寿命の中に相当強い他物質の作用を受けることが必要で、励起状態で電荷の分離した極性型の共鳴構造の寄与が増し、複合体形成による相互作用が著るしくなることは当然考えられることである。このような分子化合によつて、有機螢光体によつて吸収された光エネルギーが、相手に渡される可能性があるが、結合が強まるにつれて影響も強く受けるであろう。これについて、すでに基底状態で相当の作用を営むキンヒドロン近似の分子化合を作り、その一方が螢光体 VII である場合の実験結果⁵⁾を示すと、VII の螢光は、フェノール・アニリンで消され、アニリンでは濃度が増すと全く O^- 螢光に達する。(第 7 図) (6) 式の相互作用は、このときすでに基底状態でも起り次式で示される。



ここで F のみでなく、複合体 $F \cdot A$ も発光するとして、

(1), (2) 式類似に



(20) の平衡恒数を K , 平衡時の濃度を (F) , (A) , $(F \cdot A)$. その時の F による蛍光強度を f_F , $F \cdot A$ によるものを $f_{F \cdot A}$. 初濃度を (F_0) , (A_0) とすれば,

$$(22) \frac{(F \cdot A)}{(F)(A)} = K$$

$$(23) (F) + (F \cdot A) = (F_0); (A) + (F \cdot A) = (A_0)$$

$$(24) f_F = \kappa_F(F); f_{F \cdot A} = \kappa_{F \cdot A}(F \cdot A)$$

A のない時の (F_0) による蛍光強度を f_{F_0} , F がすべて $F \cdot A$ になつた時の蛍光強度を $f_{F \cdot A_0}$ とすると

$$(25) f_{F_0} = \kappa_F(F_0); f_{F \cdot A_0} = \kappa_{F \cdot A}(F_0)$$

この系で観察される全蛍光強度を f とすると

$$(26) f = f_F + f_{F \cdot A}$$

(22)~(26) 式より, 次の関係式が得られる。

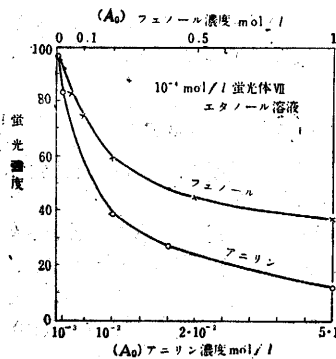
$$(27) \frac{f_{F_0} - f}{f - f_{F \cdot A_0}} = K(A_0) + \frac{f - f_{F_0}}{f_{F_0} - f_{F \cdot A_0}}(F_0)$$

ここで $(F_0) \ll (A_0)$ ならば

$$(28) \frac{f_{F_0} - f}{f - f_{F \cdot A_0}} = K(A_0)$$

更に $f_{F \cdot A_0} = 0$ ならば

$$(29) \frac{f_{F_0}}{f} = 1 + K(A_0)$$



第 7 図

この式は前節の (14) 式と全く同じで, F と A の相互作用で生じた $F \cdot A$ が全く発光能を持たない場合で, 発光能を持つ場合 (28) 式が適用される。 $f_{F_0} > f_{F \cdot A_0}$ で一定値に発光減弱する場合と

$$f_{F_0} < f_{F \cdot A_0}$$

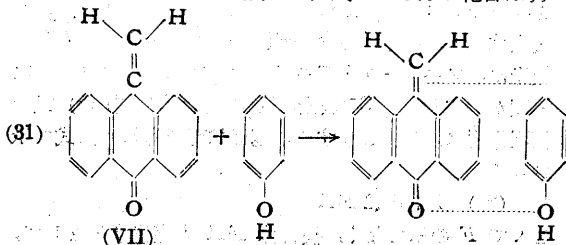
で発光を良くする

場合とがある。後者の場合 $f_{F_0} = 0$ ならば, 次式となり,

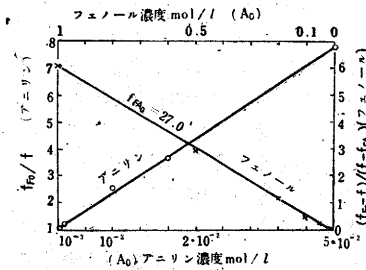
$$(30) \frac{f_{F \cdot A_0}}{f} = \frac{1}{K(A_0)} + 1$$

発光能のない F と A から蛍光体が作られることとなり, 数種の例が研究室で進められているが, ここではそれ等に共通な結論として, 共鳴良く π 電子の移動性が増すように共軛二重結合や置換基をできるだけ対称的に拡張するか, 分子化合や水素結合を作つていわゆる“拡張型”の配置をとらせる必要のあることをのべるにとどめる。この方法で更に光活性の物質が得られる場合がある。

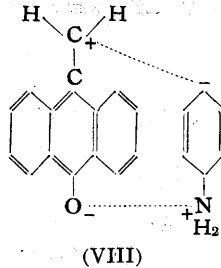
さて蛍光体 (VII) の蛍光の変化は, 第 8 図のようにフェノールで (28) 式に一致し, 次式による分子化合は弱



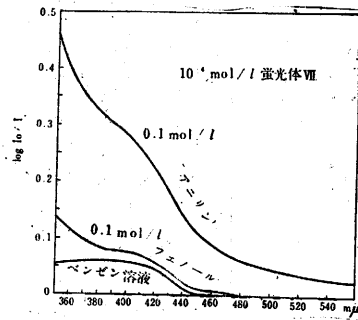
(VII)



第 8 図



(VIII)



第 9 図

り, 吸収を増すと共に励起エネルギーは発光以外に転じやすくなる。ここで電子が高い軌道に上げられると電子スピンは平行にも反平行にもなり得るが, その間の禁ぜられた無輻射遷移が近接分子のために起り, 蛍光体単独では起り得なかつた F^* から F^{**} への (4) のプロセスが強制的に誘導される可能性が増せば, 当然発光能は小になり, かゝるエネルギーの移り方も考えられる。このように蛍光体を特定の物質に, 特別な仕方で強弱いづれにせよ分子化合させて新しい光化学活性をその複合体に与えることができるのではなからうか。この時, 電子の受授や捕獲にも結びつくことも考えられる。

5. あとがき

合成有機蛍光体の発光能を中心に, その吸収した光エネルギーが如何に伝えられて発光能が変化し, どんな光化学反応性を示すか, 基礎になる研究の一部を上げて概説した。この伝えられたエネルギーで起る後続反応については研究結果を記す余地がなく, 他にゆずることにしたが, これらにも共通に働らくいわゆる光化学初期反応を扱つた。

これらは, 有機蛍光体の発光能をどうしたら高めうるか, 他物質の共存で発光能はどのように変り, その物質の発光分析がなされるか, 又蛍光体を用いる光化学的应用等につき直接指示を与えるものであろう。(1953.8.3)

文 献

- 1) 藤森: 日化, 71, 471 (1950); 72 315 (1951).
- 2) 同上: 日化, 72, 358 (1951).
- 3) 同上: 日本化学会第 6 年会講演 (講演要旨集 p. 173) (1953 年 4 月).
- 4) 同上: 日化, 71, 491 (1950).
- 5) 同上: 日本化学会第 5 年会講演 (1952 年 4 月).
- 6) 同上: 日本化学会 π 電子討論会講演予定 (1953 年 10 月).
- 7) L. S. Forster and R. Livingston: J. Chem. Phys. 20, 1315 (1952).