

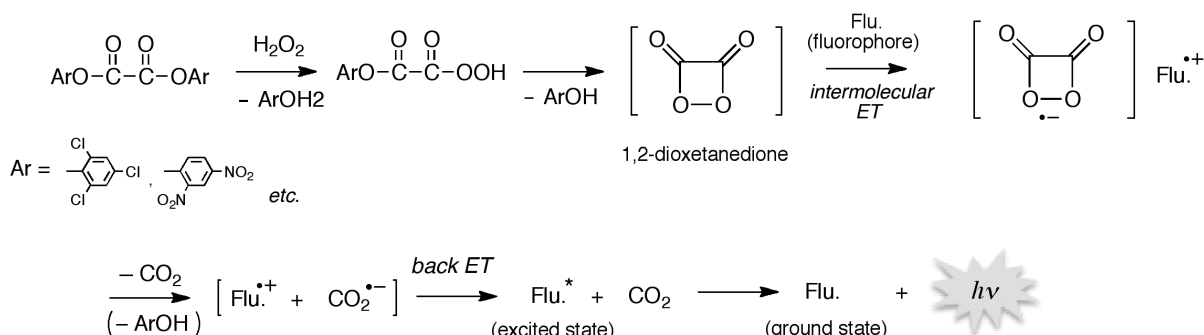
過シュウ酸エステル化学発光における CIEEL 機構の検討

○西脇高雄、野村泰志、本吉谷二郎

信州大学繊維学部 (〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1)

【緒言】

化学発光は、化学反応により蛍光剤が励起され、そこからの発光が観測される現象である。そのうち、発光効率の良い過シュウ酸エステル化学発光では、化学反応の際に生成される高エネルギー中間体と、蛍光剤との間の電子移動が関与して蛍光剤の励起状態が生成する、CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence) 機構により発光すると考えられている。¹⁾ すなわち、Scheme 1 に示すように、蛍光剤 (Flu.) から 1,2-ジオキセタンジオンへの電子移動 (ET) によるラジカルイオン対生成、1,2-ジオキセタンジオンラジカルアニオンの分解で生じる二酸化炭素ラジカルアニオンから、蛍光剤ラジカルカチオンへの逆電子移動 (back ET) による蛍光剤の励起状態生成という一連の機構である。しかしながら、高エネルギー中間体 1,2-ジオキセタンジオンやラジカルイオンなどは極めて不安定であるため、それらを実験的に観測することや電子移動過程を検証することは困難である。そこで、本研究では、この CIEEL 機構の妥当性について、蛍光剤 (Flu.) としてアントラセンを例として分子軌道法により検討した。



Scheme 1. 過シュウ酸エステル化学発光の CIEEL 機構

【方法】

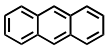

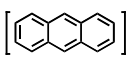
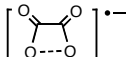
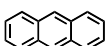
まず始めに、Scheme 1 に示された種々の化学種、1,2-ジオキセタンジオン、1,2-ジオキセタンラジカルアニオン、蛍光剤 (Flu.) としてアントラセン、アントラセンラジカルカチオン、アントラセン最低励起状態、二酸化炭素、二酸化炭素ラジカルアニオンをそれぞれ Gaussian 03 にて HF/3-21G 法で最適化し、さらに B3LYP/6-31G 法で構造最適化を行った。蛍光性最低励起状態の探索には時間依存 (TD) の B3LYP/6-31G 一点計算を行い、最適化されたアントラセン構造に対してエネルギーを求めた。

【結果と考察】

計算によって得られたそれぞれの化学種のエネルギー値を Table 1 にまとめた。アントラセンの励起状態については、一重項第一励起への励起エネルギーが 3.34 eV と算出され、実測値 3.34 eV とよい一致を示した。これらの値をもとに Scheme 1 に示した過シュウ酸エステル化学発光の

エネルギー準位図を作成した (Fig. 1)。

Table 1. 種々化学種のエネルギー値

chemical structure	abbreviation	energy (eV)	chemical structure	abbreviation	energy (eV)
	F	- 14672.75		D	- 10253.70
	F ^{•+}	- 14665.90		D ^{•-}	- 10258.00
	F [*]	- 14669.41	CO ₂	CO ₂	- 5129.06
			CO ₂ ^{•-}	CO ₂ ^{•-}	- 5126.46

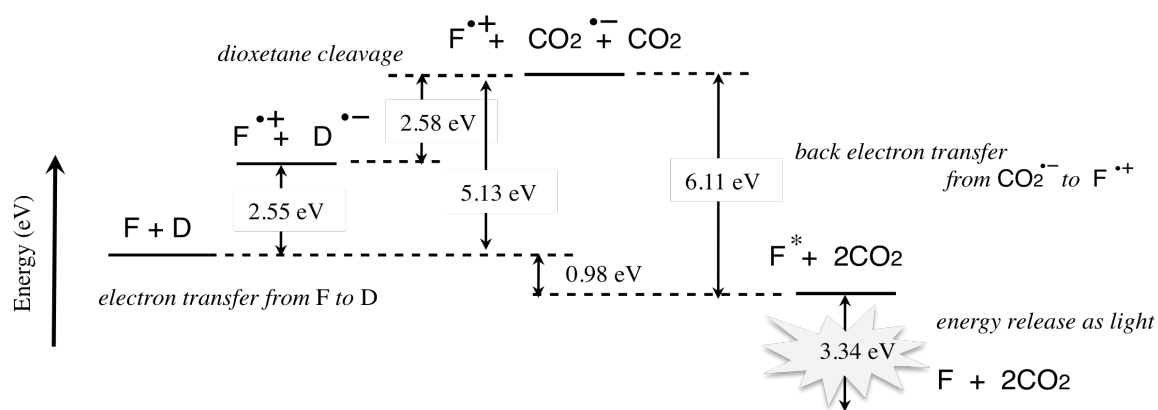


Fig. 1 アントラセンを蛍光剤とした過シュウ酸エステル化学発光の CIEEL 機構によるエネルギー準位図

アントラセン (F) から高エネルギー中間体である 1,2-ジオキセタンジオン (D) への電子移動と、そのラジカルアニオン (D^{•-}) の開裂による CO₂ ラジカルアニオンおよび中性 CO₂ への分解は、いずれも吸熱反応で、必要なエネルギーは合計 5.13 eV である。D は高振動状態であると推測されるので、電子移動に必要なエネルギーが若干補償されることが期待される。一方、CO₂ ラジカルアニオンからの逆電子移動により一重項励起アントラセンを生成する過程は 6.11 eV の発熱反応である。したがって、F と D の間の CIEEL 機構により、F^{*} が生じる一連の反応は 0.98 eV の発熱反応となるので、この場合の化学発光を CIEEL 機構で説明するのはエネルギー的に見て妥当である。また、D および D^{•-} の分子軌道の検討から、D^{•-} では O-O 結合は開裂しており、D に比べ分解しやすくなっていると推測され、これも CIEEL 機構の妥当性を示唆している。

この他、種々蛍光剤を使用した際のエネルギー関係と発光効率の比較、他に提案されている可能な高エネルギー中間体²⁾ についても検討を加える。

参考文献: 1) C. V. Stevani, S. M. Silva, W. J. Baader, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 4037.

2) T. Maruyama, S. Narita, J. Motoyoshiya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2013**, 252, 222.