

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月15日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550025

研究課題名（和文） 多環芳香族ケトンの蛍光増強機構の解明

研究課題名（英文） Mechanism of the fluorescence enhancement of polycyclic aromatic ketones

研究代表者

大島 茂 (OHSHIMA SHIGERU)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：60168911

研究成果の概要（和文）：

ベンズアントロンやナフトアントロンなどの芳香族ケトンは、その溶液を脱気して予め光を照射しておくこと、蛍光増強を起こす。蛍光増強の予備光照射依存性、濃度依存性、温度依存性などを詳しく調べた結果、この現象は芳香族ケトンと溶媒分子との会合に起因することが示唆された。蛍光増強後の溶液を HPLC および TOF-MS により分析した結果、会合体由来のシグナルを検出することができ、芳香族ケトンと 13 個の溶媒分子からなる会合体を同定することができた。

研究成果の概要（英文）：

The fluorescence intensity for degassed solution of polycyclic aromatic ketones such as benzantrone and naphthanthrone was enhanced after pre-irradiation with strong light. We investigated the effects of intensity of pre-irradiation, concentration, and temperature on the enhancement. The results indicated that the fluorescence enhancement arises from an association complex between solute and solvent molecules. To identify such association complexes, we analyzed solutions exhibiting the fluorescence enhancement by HPLC and TOF-MAS. Both the experimental results showed that the signal for a solute molecule decreased in the chromatogram and mass spectrum and new signals appeared. We analyzed the new signals and assigned them to a chemical species having masses of one solute and thirteen solvent molecules. The species are considered as the association complex causing the fluorescence enhancement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：光化学・蛍光増強・溶媒効果・会合体

## 1. 研究開始当初の背景

五環の芳香族ケトンであるナフトアントロン (6H-benzo[*cd*]pyren-6-one) は、燐光

性であるため蛍光は弱く、エタノール溶液中での蛍光量子収率は 0.006 である。しかし、その溶液を脱気してあらかじめ吸収波

長(約 400 nm)の光を照射しておく(予備光照射)と、蛍光スペクトルは約 70 nm ブルーシフトし、強度が約 60 倍に増大する。この蛍光増強は、メタノールやエタノールなどアルコールの他に、ベンゼンやシクロヘキサンなど無極性溶媒でも観測されるが、四塩化炭素や二硫化炭素など水素を持たない溶媒では起こらない。このような実験事実から、蛍光増強は、光励起された溶質分子が溶媒分子と会合体を形成し、それが強い蛍光を発することに起因すると考えられた。しかし、類似した現象についてはほとんど研究例がなく、蛍光増強の詳細およびその機構は不明のままだった。

## 2. 研究の目的

蛍光増強現象は、水素引き抜き反応と類似する点があるため、溶質分子(芳香族ケトン)と溶媒分子との会合体形成により起こると推測されるが、詳しいことは解明されていない。本研究では、芳香族ケトンを対象にして、蛍光増強の分光学的性質を詳しく調べて溶質-溶媒間の相互作用を明らかにすること、さらに高速液体クロマトグラフィーおよび質量分析により会合体の存在を確認することを目的とする。

## 3. 研究の方法

溶質としてナフトアントロン、ベンズアントロン、ニトロベンズアントロンなどを用い、それらのアルコールおよびベンゼン溶液を  $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$  M の濃度範囲で調製した。試料溶液は、凍結-排気-融解法により脱気し、500W-Xe ランプで 10~30 分間強い光を照射した。予備光照射の後、蛍光分光光度計により蛍光スペクトルを測定し、予備光強度、濃度、温度に対する変化を調べた。重水素化した溶媒でも同様の実験を行った。

ナフトアントロンのメタノール溶液については、蛍光増強前後で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)および飛行時間型質量分析(TOF-MS)による分析を行った。また、半経験的分子軌道法により、ナフトアントロンと溶媒分子との会合体を最適化し、ZINDO 法でそのスペクトルを計算した。

## 4. 研究成果

### (1) 蛍光増強の分光学性質

図 1 はナフトアントロンのエタノール溶液の蛍光増強を示している。他の弱蛍光性の芳香族ケトンでも溶液の脱気と予備光照射により、同じような蛍光増強が観測された。他のいくつかの分子についても増強前後の蛍光スペクトルを詳しく調べた結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 蛍光増強は燐光性分子で起こり、蛍光性分子では起こりにくい。

- 2) 予備光照射量に「しきい値」が存在し、ある程度以上でないとは起こらない。
- 3) 重水素化したメタノール・エタノールでは、増強は 30 - 70% 減少する。
- 4) 溶液が低濃度になるほど増強およびブルーシフトが大きくなり、振動構造が明瞭になる。
- 5) 低温になるほど起こりやすく、液体窒素温度でも起こる。

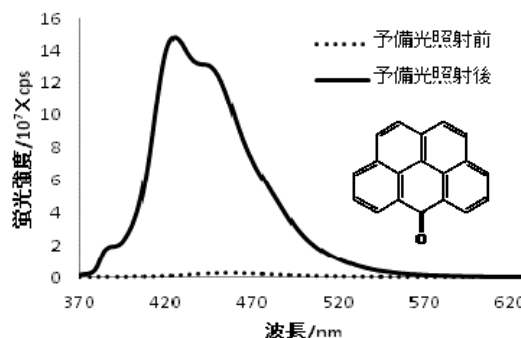


図 1. 蛍光(照射前)・増強蛍光(照射後)

以上の実験事実から、蛍光増強は基本的には、溶質分子の最低励起三重項状態と溶媒分子の水素原子との間で強い会合が起こり、その結果生じた会合体が強い蛍光を発する現象であると強く推定できる。実際、蛍光増強を観測できた分子はいずれも弱蛍光性であるが、液体窒素温度では燐光を発する分子である。このことは、それらの三重項状態を介して増強が起こることを支持している。

蛍光増強の「溶媒の重水素効果」は水素引き抜き反応との類似性を示唆している。溶媒分子を重水素化すると、炭素-水素間よりも炭素-重水素間の結合エネルギーが大きくなるため、励起状態の溶質分子からの水素引き抜きが起こりにくくなる。本実験系においても、溶媒の重水素化により溶質分子からの水素吸引の度合いが小さくなると考えられる。しかし、水素引き抜き反応がベンゼン溶媒では吸熱的になるため起こりにくいに対して、蛍光増強はベンゼン溶媒でも起こり増強の度合いはエタノール溶媒中よりも約 2 倍大きい。したがって、蛍光増強は水素引き抜き反応と類似点はあるが異なる現象であると考えられる。多環芳香族ケトンの三重項状態のエネルギーは溶媒分子の炭素-水素結合エネルギーに比べてかなり小さいので、水素引き抜き反応はエネルギー的に困難である。完全な引き抜きには至らなかった結果として会合体が形成されたと考えられる。実際、ZINDO 計算の結果、ナフトアントロンとエタノールはカルボニル基を介して会合することができ(図 2 参照)、その会合体の吸収波長は、ナフトアントロンに比べて 40 nm ブルーシフトし、吸収強度が約  $10^5$  倍大きくなることが分かった。

これらは実験結果と半定量的に一致している。液体窒素温度でも蛍光増強が起こるのは、冷却の過程で会合体に近い構造が形成されるためと考えられる。

さらに、蛍光増強の予備光照射量依存性、溶液濃度依存性を考慮すると、会合体形成は多段階で進み、1個の溶質分子を多数の溶媒分子が取り囲むカゴ形構造を取ると推定される。

### (2) HPLC および TOF-MS による会合体の同定

ナフトアントロンのメタノール溶液について HPLC による成分分析を行った。蛍光増強を起こしていない溶液の HPLC クロマトグラムでは、保持時間  $t=4.5$  min にナフトアントロン由来のピーク (ピーク 1) のみが現れたが、蛍光増強を起こした溶液では、 $t=6.7$  min に新しいピーク (ピーク 2) が出現した。予備照射時間の増加とともに、すなわち、蛍光増強が増大するにつれて、ピーク 1 の強度は減少し、ピーク 2 の強度は増大した。また、保持時間よりピーク 2 の物質は NT よりも極性は小さい。これらのことから、ピーク 2 は会合体由来と考えられる。

さらにナフトアントロンのメタノール溶液 (濃度  $10^{-5}$  M) について、TOF-MS による成分分析も行った。蛍光増強前の試料溶液の MS スペクトルでは質量電荷比  $m/z=255$  にナフトアントロン由来のピーク A が現れたが、蛍光増強後のスペクトルでは、ピーク A の強度が減少して、 $m/z=717$  にピーク B が新たに現れた。ピーク B はナフトアントロンの周りに 13 個のメタノール分子が集まった会合体と考えることができる。これより、分光学的研究で推測された溶媒分子のカゴが実証されたと言える。また、溶液濃度を  $10^{-6}$  M に下げ同様の測定を行った結果、会合するメタノール分子は 15 個に増加することが分かった。分光学的研究からは、溶媒分子の「かご」形成では、低濃度でより多くの溶媒分子が関与することが示唆されていたが、今回の質量分析の結果はそれを裏付けしたと言える。すなわち、増強蛍光の濃度依存性が会合体の構造により説明できたと考えられる。

### (3) 結論

以上の HPLC および TOF-MS 分析により、蛍光増強を引き起こす化学種 (会合体) を初めて同定することができた。蛍光増強を引き起こす会合体は、溶質分子と溶媒分子の結合が弱いため溶液中でのみ存在し、分光学的な方法でしか検出できないと考えていたが、実際は、両者はかなり強く結合しており、HPLC および TOF-MS によっても同定することができた。また、溶媒和している分子数も明らかにすることができた。

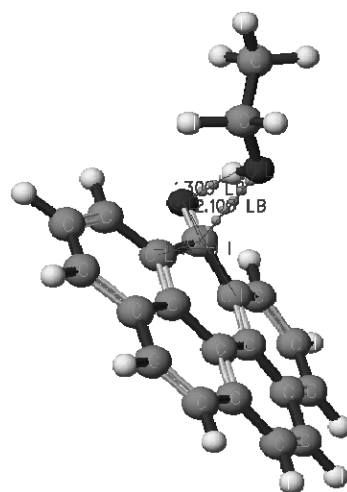


図 2. ナフトアントロン-エタノール会合体モデル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 柳下真由子、大島 茂、Fluorescence enhancement of polycyclic aromatic ketones. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 査読有、32 巻、2012、(in press).
- ② 柳下真由子、大島 茂、Fluorescence enhancement of 6H-benzo[cd]pyrene-6-one (naphthanthrone): Effects of concentration, light intensity, and deuteration of solvents, polycyclic aromatic ketones, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 査読有、30 巻、2010、287-297.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 柳下真由子、匡 薪竹、李 巍、小池一男、大島 茂、芳香族ケトンの蛍光増強現象とその機構、日本化学会第 92 春季年会 2012 年 3 月 26 日、横浜
- ② 柳下真由子、大島 茂、Fluorescence enhancement of polycyclic aromatic ketones, 23<sup>rd</sup> International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, 2011 年 9 月 6 日、Münster.
- ③ 柳下真由子、大島 茂、芳香族ケトンの蛍光の熱ヒステリシス現象、日本化学会第 91 春季年会 2011 年 3 月 (震災のため予稿集による発表)、横浜
- ④ 柳下真由子、中田義元、大島 茂、燐光物質の蛍光増強、日本化学会第 90 春季年会 2010 年 3 月 26 日、大阪

- ⑤ 柳下真由子、大島 茂、Fluorescence enhancement of 6*H*-benzo[*cd*]pyrene-6-one (naphthanthrone): Effects of concentration, light intensity, and deuteration of solvents, polycyclic aromatic ketones, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, 2009年9月21日、Charleston.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島 茂 (OHSIMA SHIGERU)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：60168911

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし