

円偏光発光分光による $[\text{Tb}(\text{2,6pyridinedicarboxylate})_3]^{3-}$ の $\Delta[\text{Co}(\text{ethylenediamine})_3]^{3+}$ による光学選択的消光反応の観測と 共存イオン効果

岩村 宗高* 石丸 吹雪** 森田 眞***

Circularly Polarized Luminescence and Specific Ion Effect of Enantioselective luminescence
Quenching of $[\text{Tb}(\text{2,6pyridinedicarboxylate})_3]^{3-}$ by $\Delta[\text{Co}(\text{ethylenediamine})_3]^{3+}$
Munetaka Iwamura*, Fubuki Ishimaru** and Makoto Morita***

(Received March 5, 2004)

【緒言】

光学活性物質の発光の偏光性を測定する円偏光発光分光 (CPL/Circularly Polarized Luminescence) は、励起状態にある化学物質のキラリティを観測するのに非常に有効な手段のひとつである¹⁾。紫外光励起された $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ ($\text{dpa}=\text{2,6 pyridinedicarboxylate}$) 錯体は、中心金属の f-f 遷移に基づく強い発光を示す。 $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ は、 C_3 対称軸を有し、 Δ , Λ 体の光学異性体が存在するが、水溶液中では速やかにラセミ化するので、 $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ 水溶液の発光は CPL 信号を示さない。しかし、溶液にキラルな錯体消光剤を共存させれば、 Δ , Λ 体の間での消光速度の違いによった CPL 信号が観測される²⁾。このような錯体間の電子/エネルギー移動反応の光学選択性の大きさは、錯体同士の接近に伴う分子認識の大きさの指標として捕らえることができる。最近、水溶液中における錯体間のエネルギー移動反応の研究から、錯体同士が会合したときの錯体間の距離が、水溶液中に共存する NaCl などの塩の濃度や種類によって変化するという可能性が指摘されている³⁾。 $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ の発光は、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ($\text{en}=\text{ethylenediamine}$) へのエネルギー移動機構によって消光する。⁴⁾ 本研究では、光学分割した $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ による、 $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ の消光反応が、水溶液中に共存するイオンによってどのように変化するかを観測した。 $\text{rac-}[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ と $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の共存水溶液は、紫外光励起下で強い CPL 信号を示した。しかし、この水溶液中に NaCl を共存させると、CPL 信号が減少するのが観測された。

【実験・試料調整】

$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Tb}(\text{dpa})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は、常法に従って合成した²⁾。試料溶液の錯体の濃度は、吸収スペクトルから決定した。溶媒は、イオン交換水を蒸留したものを使用した。試料溶液のイオン強度は、NaCl を加えることによって調整した。測定は全て四面セル ($1.0\text{cm}\times 1.0\text{cm}$) を用いて行った。発光スペクトルの測定には、日立 850 型蛍光光度計を用いて行った。CPL 測定装置は、本研究室で構築したものを使用した。発光スペクトル測定の際、励起光源は水銀灯 (365nm) を用いた。蛍光寿命測定においては、 Tb(III) の発光は 18300cm^{-1} でモニターした。発光寿命はコンティアム社製 ML-II Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355nm) を励起光源として用い、シグナルをテクトロニクス社製のストレージ・オシロスコープで検出また、積算して得られた減衰曲線を single exponential curve として最小二乗法により解析することにより発光寿命を決定した。測定の際、温度は恒温槽を用いてセルホルダーに水を循環させて調節した。

【結果・考察】

パルスレーザーによって光励起された $[\text{Tb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ の発光減衰速度 (k_{obs}) は、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の濃度 $[\text{Q}]$ の増大に従って増大する。(図 1) 以下に示す Stern-Volmer の式から、消光速度定数 k_q を得た。

*応用化学科 助手(miwamura@ch.seikei.ac.jp), **応用化学科学生

***応用化学科 教授(morita@ch.seikei.ac.jp)

$$k_{obs} = k_0 + k_q [Q] \quad (1)$$

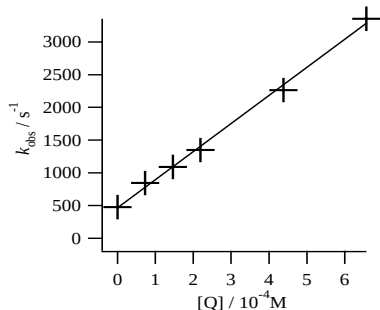
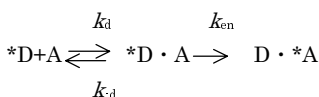


図 1 : 20℃, I=1.0M における $[Tb(dpa)_3]^{3-}$ の $[Co(en)_3]^{3+}$ の Stern-Volmer Plots ($[Q]$ と k_{obs} の関係)

I=0.04~1.0M の範囲で、発光のスペクトル形状、自然寿命(k_0)に変化はなかったが、消光速度定数 k_q は、イオン強度の増大に従って減少した。この消光反応を、以下に示すスキームのように、拡散過程と、会合イオン対内でのエネルギー移動過程に分けて考える。



D はエネルギードナーである $[Tb(dpa)_3]^{3-}$, A はアクセプターである $[Co(en)_3]^{3+}$, $D \cdot A$ はこれらが会合して作るイオン対を表し, "*"マークはその分子の励起状態を示す。拡散速度を k_d , 解離速度 k_d , 会合イオン対内でのエネルギー移動速度を k_{en} とする。このとき、定常状態近似を用いて、 k_q は、以下のように表される。

$$k_q = k_d / (1 + k_d / k_{en}) \quad (2)$$

得られた k_q は、全て $10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 程度なので、一般的な拡散速度($10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$)より過剰に小さく、($k_q \ll k_d$) 式 2 は以下になる。

$$k_q = k_d / (1 + k_d / k_{en}) \approx (k_d / k_d) k_{en} = K_{ip} k_{en} \quad (3)$$

K_{ip} は、D と A のイオン対生成定数である。Fuoss の式⁴⁾ から得られた K_{ip} と、今回得られた k_q から k_{en} を得ることができる。得られた k_q K_{ip} k_{en} を表 1 に示す。 k_{en} は、イオン強度の増大、すなわち共存する NaCl の濃度が増大するに従って減少する傾向があることが分かる。

表 1 : 20℃における k_q , K_{ip} , k_{en} のイオン強度変化

I	k_q	K_{ip}	k_{en}
M	$10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	M_{-1}	10^6 s^{-1}
0.04	2.8	81	3.4
0.5	0.20	6.6	3.0
0.6	0.170	5.8	3.0
0.8	0.144	4.8	3.0
1	0.090	4.2	2.1

図 2 は $[Tb(dpa)_3]^{3-}$ と $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ の共存する水溶液の CPL スペクトルである。この条件では、 $[Tb(dpa)_3]^{3-}$ の $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 遷移に基づく発光が強い円偏光を発していることが分かる。Metcalf らの研究により、このことは、 $\Delta-[Tb(dpa)_3]^{3-} - \Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ 間の消光速度 $k_q^{\Delta\Delta}$ と $\Delta-[Tb(dpa)_3]^{3-} - \Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ 間の消光速度 $k_q^{\Delta\Delta}$ が異なるので、励起状態の $\Delta-[Tb(dpa)_3]^{3-}$ と $\Delta-[Tb(dpa)_3]^{3-}$ の数に偏りが生じるためであることが分かっている²⁾。

図 3 は、 $[Tb(dpa)_3]^{3-}$ と $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ を共存させ、なおかつ NaCl の濃度を 1.0M としたときの CPL スペクトルである。尚、消光収率を図 2 のときと同じ程度にするために、 $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ の濃度を図 2 のときに比べて大きくとってある。消光収率は図 2 のものに比べて若干大きいにも関わらず、CPL 信号は図 2 に比べて小さくなっているのが分かる。このことは、NaCl の存在により、 $k_q^{\Delta\Delta}$ と $k_q^{\Delta\Delta}$ の差が小さくなったことを示す。

NaCl の濃度増大に伴い、会合イオン対内のエネルギー移動速度 k_{em} が減少したこと、光学選択性が減少したことは、会合イオン対内での D-A 間の平均距離が、共存塩の存在により大きくなる事を裏付ける結果であるといえる。

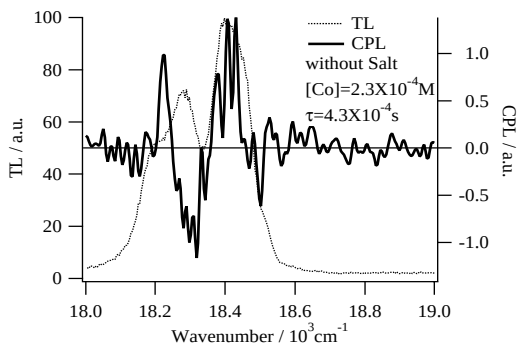


図 2 : 20℃, I=0.03M における $[Tb(dpa)_3]^{3-} - \Delta[Co(en)_3]^{3+}$ の CPL スペクトル

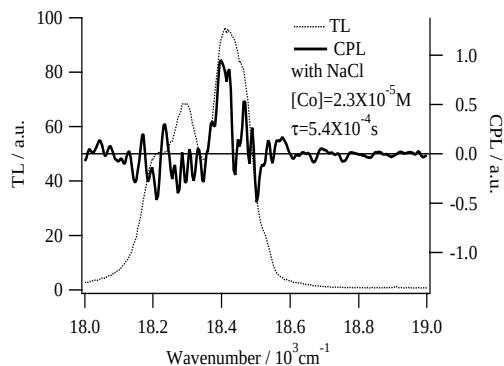


図 3 : 20℃, I=1.0M における $[Tb(dpa)_3]^{3-} - \Delta[Co(en)_3]^{3+}$ の CPL スペクトル

【参考文献】

- 1) "Optical Activity and Chiral Discrimination"
S.F. Mason, D.Reidel Publishing Company, 1979
- 2) D.H. Metcalf, S.W. Snyder, J.N. Demas and
F.S. Richardson, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 5681.
- 3) M. Iwamura, T. Otsuka, Y. Kaizu, Inorganica
Chimica Acta 333(2002)57
- 4) R.Fuoss, Trans. Faraday Soc 30, 967(1934)