



Title	光増感によるルミノールの化学発光
Author(s)	安田, 紀彦; 高橋, 伸次郎; 中里, 勝彦 他
Citation	電子科学研究, 4, 77-79
Issue Date	1997-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/24380">https://hdl.handle.net/2115/24380</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4_P77-79.pdf



# 光増感によるルミノールの化学発光

有機電子材料研究分野 安田 紀彦, 高橋 伸次郎, 中里 勝彦, 竹中 信夫  
竹村 健

光増感によるルミノールの化学発光は多くの研究者によって一重項酸素に起因するとする説が有力であるが、一部には一重項酸素では起こらないという説もある。これまでに多くの光増感化学発光の報告があるがそれが何に起因するのかを検討した例は未だ無いように思われる。今回この様な観点から光増感化学発光を検討した。その結果光増感による発光は一重項酸素機構の他に、ルミノールと増感剤三重項励起状態間での電子移動反応に起因する電子移動機構があり、また発光量子収率的にも電子移動機構が圧倒的に大きいことが明らかになった。

## 1. 序 論

ルミノールの化学発光は血痕、微量金属、一重項酸素、またはその他の活性酸素の検出などに利用されている。このルミノールは適当な酸化剤や触媒や活性酸素と反応することによって発光するが<sup>[1-4]</sup>、今回述べる光増感によるルミノールの化学発光は今日まで一重項酸素との反応に起因する化学発光であるという説が有力である<sup>[1]</sup>(図1 a)。簡単に説明すると光増感剤を光励起することによって増感剤は三重項励起状態になり、この三重項励起状態が酸素と反応し、生成する一重項酸素がルミノールと反応し励起状態の3-アミノフタル酸の励起状態が生成し、これが基底状態に失活するときに発光すると考えられている。しかし詳細な機構についてはほとんど不明であり、また光増感剤の種類によって発光挙動、発光収率が大きく変化することなど一重項酸素機構のみでは説明できない不可解な点が多く完全な結論はでていない。この点を解決するために光増感反応によるルミノールの化学発光に関する研究を行った。

その結果ルミノールの光増感化学発光は一重項酸素機構の他に、ルミノールと増感剤三重項励起状態が直接電子移動反応を起こし、これによって生成するルミノールの中間体が酸素と反応し3-アミノフタル酸になり発光する電子移動機構(図1 b)があることが明らかとなった。また発光量子収率的にも圧倒的に電子移

動機構が有利であることが明らかになったので実験結果をもとに説明することにする。

## 2. 実 験

光増感剤は Eosin-Y(Eo), Rose Bengal(RB), Fluorescein (Flu), ATX-S 10 (ポルフィリン, S 10) を使用した。実験系はルミノールと増感剤のアルカリ混合溶液 (pH=13 付近) を増感剤の最長吸収増感剤の最長吸収帯である 500 nm 付近を色素レーザーで励起し光増感に由来する励起一重項状態の3-アミノフタル酸からの化学発光を 420 nm で観測した。その際バンドパスフィルターとモノクロメーターを用いた。検出は浜松ホトニクス の R 928 光電子増倍管を使用した。

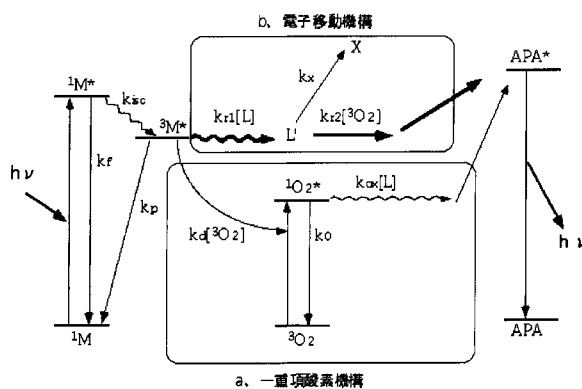


図1 ルミノールの光増感化学発光機構

### 3. 結果・考察

#### 3.1 化学発光経時変化

図2はEoおよびRBを使用した場合の光増感化学発光の経時変化を示したものである。これから特にdecay部分で大きく異なっていることが分かる。即ちEoにおいては早い立ち上がりとそれに続くゆっくりしたriseがルミノールが高濃度の時に見られる。またルミノールの低濃度においては速いriseとゆっくりしたdecayが見られる。一方RBでは速い立ち上がりとそれに続くやや速いdecayが見られる。この様に光増感化学発光の動的挙動は速い立ち上がり(1  $\mu$ s)と速いdecay(10  $\mu$ s)からなる速い発光成分と比較的遅い立ち上がり(10  $\mu$ s)と遅いdecay(1-100 ms)からなる遅い発光成分の2つの重ね合わせから成っていることが明らかになった(図3)。またこれらの発光のrise & decayが何を表しているかという問題になるが、これは各rise, decay速度のルミノール濃度依存性などから確認することができた。速い成分についてrise, decay速度ともにルミノール濃度依存性があり、また遅い成分についてrise速度はルミノール濃度依存性があるがdecay速度はルミノール濃度依存性がなく、また増感剤の種類によらずdecay速度がほぼ一定であった。以上の結果と図2の機構から速い発光成分においてriseは一重項酸素、decayは増感剤三重項の寿命を表し、また遅い成分のriseは増感剤三重項、decayはルミノール中間体L'の寿命を表していることが明らかになった。

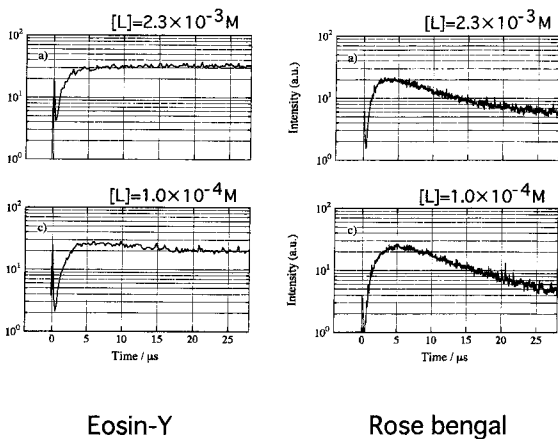


図2 ルミノールの化学発光の経時変化(1)

#### 3.2 発光量子収率

この2つの発光収率はtime scaleを長くして発光を観測した場合顕著にあらわれた。図2のtime scaleをさらに大きくしたのが図4であるが、このように速い発光成分は遅い発光成分よりピーク強度に関しては大きい、遅い発光成分はms以上にわたって発光することから、発光量子収率的には圧倒的に遅い発光成分が大きい。つまりほとんどの発光は電子移動機構によるもので、一重項酸素機構による発光はほとんど無視できる程度であることが明らかとなった。

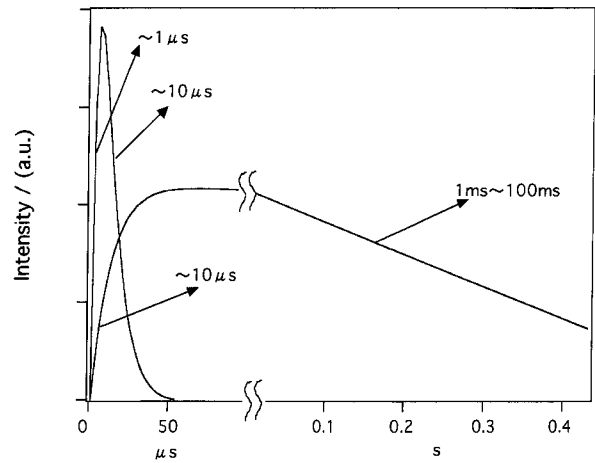


図3 2つの化学発光の模式図

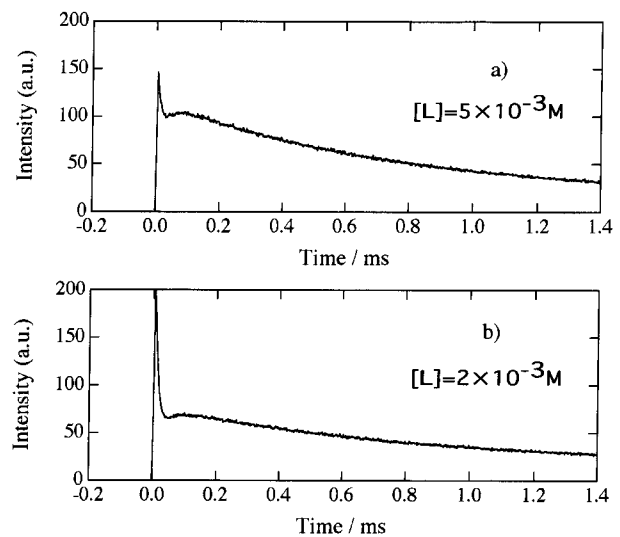


図4 ルミノールの化学発光の経時変化(2)

### 3.3 増感剤りん光寿命

図1の電子移動機構がある場合は増感剤の三重項寿命がルミノールと反応するのでルミノール濃度変化によって増感剤のりん光寿命が変化するものと考えられる。図5は増感剤のりん光寿命のルミノール濃度依存性を示したもので、このようにルミノール濃度増加と共にりん光寿命が短くなっている。これからもルミノールと増感剤三重項状態間で電子移動反応が起きていることが明らかである。

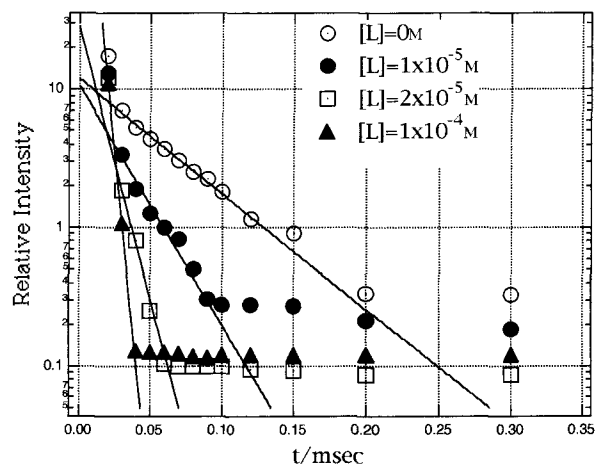


図5 E<sub>o</sub>りん光寿命のルミノール濃度依存性

### 【参考文献】

- [1] E. H. White and D. F. Roswell, *Acc. Chem. Res.*, 3, 54 (1970).
- [2] M. M. Rauhut, A. M. Semsel and B. G. Roberts, *J. Org. Chem. Soc.*, 31, 2431 (1966).
- [3] P. B. Shevlin and H. A. Neufeld, *J. Org. Chem. Soc.*, 35, 2178 (1970).
- [4] E. K. Hogson and I. Fridovich, *Photochem. Photobiol.*, 18, 451 (1973).
- [5] I. B. C. Matheson and J. Lee, *Photochem. Photobiol.*, 12, 9 (1970).
- [6] I. B. C. Matheson and J. Lee, *Photochem. Photobiol.*, 24, 605 (1976).