

## 1 目的

蛍光は、物質が光を吸収して生成する励起状態から発光する現象の一つである。本実験では、2010年にノーベル化学賞を受賞した鈴木カップリング反応を利用し、蛍光分子を合成する。また、蛍光の溶媒効果と、他の傾向色素の添加による効果も調べる。

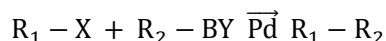
## 2 原理

### 2.1 蛍光と蛍光スペクトル

多くの有機分子は偶数個の電子を持つので、電子スピンは $\uparrow\downarrow$ の対になっている。この基底状態をスピナー重項( $S_0$ )状態という。基底状態( $S_0$ )の分子に光を当てると、分子は光を吸収し、励起一重項( $S_1$ )状態の高い振動順位( $v' > 0$ )に垂直遷移する(Franck-Codon 原理)。この状態から周りへ振動エネルギーを放出し、 $S_1$ 状態の最もエネルギーの低い振動順位( $v' = 0$ )へ振動緩和する。このエネルギー順位から基底状態の各振動順位( $v' \leq 0$ )に戻るときに放射するエネルギーによる光が蛍光である。分子によって吸収された光の一部は、振動エネルギーとして失われているので、励起光のエネルギーに対して蛍光のエネルギーは小さく、波長は励起光波長よりも長波長側になる(Stokes の定理)。

### 2.2 鈴木カップリング反応

パラジウム触媒を用い、有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物を、クロスカップリングさせる反応。



### 2.3 光子エネルギー

光子エネルギー $E$ は以下の様に表される。 $(h$ : プランク定数、 $\nu$ : 振動数、 $c$ : 光速度、 $\lambda$ : 波長)

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

### 3 実験操作

#### 3.1 蛍光分子の生成・観測

- ①TA に、酢酸パラジウム 0.09 mg、アセトン 1 滴 0.03 mL の濃度になるよう、親液を作成していただいた。
- ①アセチルブロモフェン 8.2 mg (0.04 mmol) とジメチルアニリンホウ酸エステル 10 mg (0.04 mmol) をアセトン 3 mL に溶かした。
- ②アセチルブロモフェン 8.2 mg (0.04 mmol) とアニソールホウ酸 6 mg (0.04 mmol) をアセトン 3 mL に溶かした。
- ③助触媒の炭酸ナトリウム 2 mg (0.02 mL) を水 1 mL に溶かした。これを 2 回分用意した。
- ④①で作成した溶液 3 mL に③で作成した溶液 1 mL を加えた。続けて②で作成した溶液を室温で 1 滴加えた。これに LED とブラックライトの 2 種類の光を当て、何色の蛍光を発生するか観察した。
- ⑤②で作成した溶液に対しても、④と同様の操作を繰り返し、観察した。

#### 3.2 蛍光の溶媒効果

- ⑥セルにアセトニトリルを 8 分目まで入れ、そこに④の溶液を滴下して、蛍光スペクトルを測定した。
- ⑦アセトニトリルのかわりに 1,4-ジオキサンを用いて、⑥と同様の測定を行った。
- ⑧アセトニトリルのかわりにヘキサンを用いて、⑥と同様の測定を行った。

#### 3.3 他の蛍光色素の添加による効果

- ⑨⑤の溶液の蛍光スペクトルを測定した。適宜アセトンによる希釈を行い、同様に蛍光スペクトルを測定した。また、TA に作成していただいたローダミン 6G のアセトン溶液(19 mg/4 mL)のみの蛍光を測定した。さらに、⑤の溶液とローダミン 6G のアセトン溶液を概ね 1:1 の割合で混合した溶液も、同様に蛍光スペクトルを測定した。
- ⑩TA に作成していただいたフルオレセインのアセトン溶液(13 mL/4 mL)を用いて、蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを測定した。

## 4 実験結果

### 4.1 蛍光分子の生成・観測

操作①で作成した溶液は無色透明だった。その濃度は、

$$\frac{0.04 \times 10^{-3}}{3.0 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

と求められた。

操作②で作成した溶液も無色透明だった。その濃度は、①と同じモル、溶媒量を使用しているので、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。

操作③を行ったところ、溶液はともに若干白濁した。

操作④、⑤で観測できた蛍光の色に関して、次の表にまとめた。

表 1. 蛍光スペクトルの色

操作	LED (340 nm)	UV (250 nm)
④	黄色	黄緑色
⑤	青色(弱)	青色

### 4.2 蛍光の溶媒効果

操作⑥～⑧において、励起光の波長は 285 nm、蛍光の測定領域は 240～460 nm として測定を行った。それぞれ検出した蛍光スペクトルの最大波長とその蛍光強度を、以下の表にまとめた。また、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-23} \text{ J/s}$ 、光速度  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$  として求められた光子エネルギー  $E$  も合わせてまとめた。

表 2. 溶媒ごとの蛍光スペクトル

溶媒	最大波長 /nm	蛍光強度 $I_0$	光子エネルギー $E$ /J
アセトニトリル	350	10.9099	$5.68 \times 10^{-8}$
1,4-ジオキサン	346	10.0501	$5.75 \times 10^{-8}$
ヘキサン	329	10.7355	$6.05 \times 10^{-8}$

### 4.3 他の蛍光色素の添加による効果

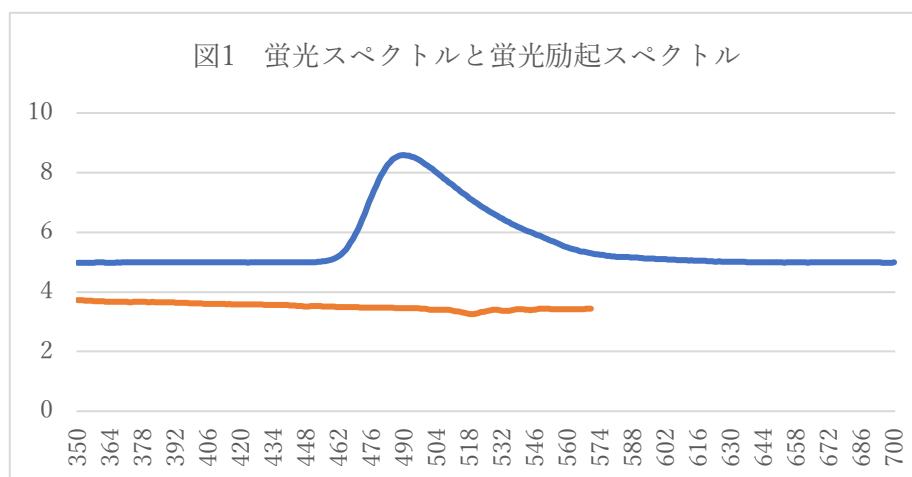
操作⑨について、最初に、希釈をしていない⑤の溶液を、励起光の波長を 285 nm、蛍光の測定領域を 240～460 nm として測定したところ、ピーク波形を完全に観測することができなかった。そこで 2 回目は、励起光の波長は据え置き、蛍光の測定領域を 240～800 nm として測定を行ったところ、観測することができた。同様の条件で、100 倍に希釈したものと、ローダミン 6G のアセトン溶液を概ね 1:1 の割合で混合したものの測定を行った。それぞれ検出した蛍光スペクトルの最大波長とその蛍光強度を、以下の表にまとめた。ただし⑤の溶液を 100 倍に希釈して測定を行ったが、ピーク波長を観測することはできなかった。

表 3. 他の蛍光色素の添加による蛍光スペクトルの比較

溶媒	最大波長 (nm)	蛍光強度 $I_0$
⑤の溶液 希釈なし	600	10.0958
上記とローダミン 1 : 1	589	10.1381
ローダミン 6G 溶液	573	9.94875
⑤の溶液 100 倍希釈	-	-

次に、操作⑩について、励起光の波長を 340 nm、測定領域を 350～700 nm として、蛍光スペクトルの測定を行った。また、励起光の波長を 520 nm、測定領域を 300～520 nm として、蛍光励起スペクトルの測定を行った。

蛍光スペクトルのピーク波長は観測することができたが、蛍光励起スペクトルに関しては、ピーク波長はおろか、綺麗な波形さえ観測することができなかった。そこで、セル内で簡単に 10 倍希釈、100 倍希釈を行って測定を行った。しかしそれでも観測できなかった。結果として、希釈なしのもの(青)と 100 倍希釈のもの(橙)との波形は次のようになった。



## 5 考察

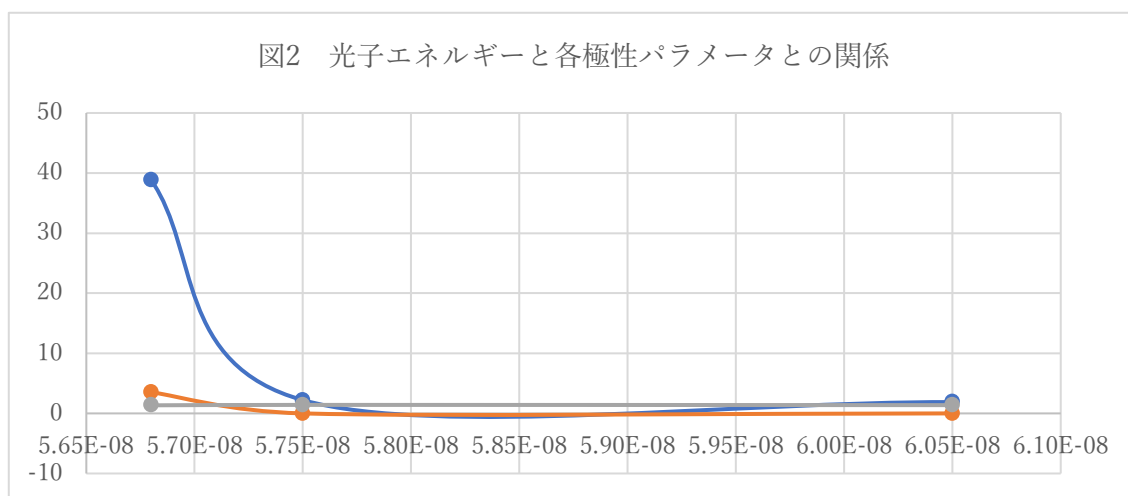
### 5.1 蛍光分子の生成・観測

色ごとによる光の波長は、黄色は 550～590 nm、緑色は 490～550 nm、青色は 450～490 nm である。これと表 1 より、波長の短いブラックライトをあてると、蛍光スペクトルの波長も短くなっており、逆に波長の長いブラックライトをあてると蛍光スペクトルの波長も短くなっていることがわかる。波長が短ければ短いほど、その持つエネルギーは大きくなる。この事象が確認できた。

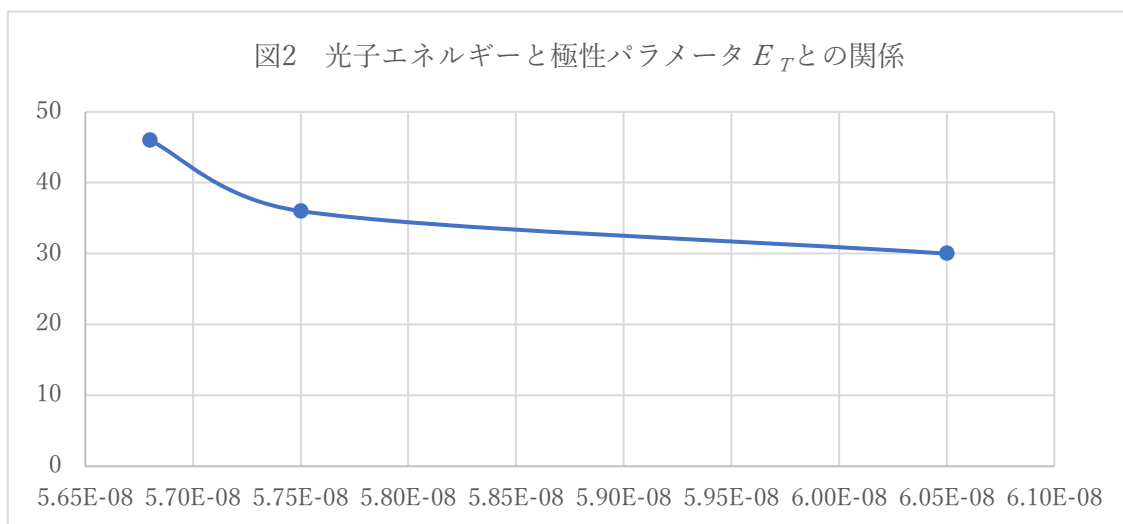
### 5.2 蛍光の溶媒効果

実験で使用したアセトニトリル、1,4-ジオキサン、ヘキサンの極性パラメータを調べ、一旦次の表にまとめた。

溶媒	光子エネルギー $E$ /J	比誘電率 $\epsilon$	双極子モーメント $\mu$ /D	屈折率 $n_D$	極性パラメータ $E_T$
アセトニトリル	$5.68 \times 10^{-8}$	38.80	3.53	1.3460	46.0
1,4-ジオキサン	$5.75 \times 10^{-8}$	2.21	0	1.4175	36.0
ヘキサン	$6.05 \times 10^{-8}$	1.88	0	1.3751	30.0



(青：比誘電率、橙：双極子モーメント、灰色：屈折率)



以上より、比誘電率は、光子エネルギーが小さいほど大きく、光子エネルギーが大きいほど小さいという反比例関係になっていることがわかった。双極子モーメントもほぼ同様である。屈折率に関しては、光子エネルギーとは特に関係性がないと思われる。極性パラメータに関しては大体の相関関係があることがわかった。

### 5.3 他の蛍光色素の添加による効果

蛍光色素ごとに蛍光スペクトルの最大波長が異なるのは明らかである。また、異なる種類の蛍光色素を混合したとき、その波長はそれらの平均になっている。これに対して、蛍光強度に関しては、他の蛍光色素との混合によって、もとの蛍光色素の蛍光強度よりも大きい値を示した。相乗効果のような現象が起きていると考えられる。

蛍光励起スペクトルは予想通りの波形を観測することができなかった。本来ならば、蛍光スペクトルと左右対称の波形が重なるように少し右にあらわれるはずだった。原因として、微量でもスペクトルに影響を与えてしまうローダミン 6G が残っていたことが挙げられる。測定する度にアセトン溶液による洗浄を行っていたが、きちんととれていなかったのだと考えられる。対策として、蛍光色素ごとにセルを変えて測定を行うこと、濃度が薄いものから順に測定を行うことが肝要だと思う。

## 6 参考文献・HP

- ・『理科年表 平成 28 年』 自然科学研究機構国立天文台・編纂 丸善出版
- ・山形大学大学院 理工学研究科 データベースアメニティ研究所  
URL : <https://a.yamagata-u.ac.jp/amenity/electrochem/Specimen/SpecimenQuantityWeb.aspx?nSpecimenQuantityID=440>
- ・Shodex 各種溶媒の極性に関する指標  
URL : <https://www.shodex.com/ja/dc/06/0117.html>