

金属-ポルフィリン錯体の遅延蛍光分析

尾上 義明[®], 平木 敬三, 西川 泰治*

(1981 年 11 月 12 日受理)

先にプロトポルフィリン IX・ジメチルエステルのマグネシウム, 亜鉛, スズ錯体は濾紙上あるいはアルミナ薄層上において熱的活性化遅延蛍光及び常温リン光を発することを明らかにし, これら各ポルフィリン金属錯体の長寿命発光特性について検討した. その結果, 遅延蛍光, 常温リン光強度ともにマグネシウム<亜鉛<スズ錯体の順に増加し, 遅延蛍光法によってマグネシウム, 亜鉛, スズ錯体をクロマトグラフ上においてそれぞれ $0.2 \text{ ng}/\phi:5 \text{ mm}$, $0.08 \text{ ng}/\phi:5 \text{ mm}$, $0.01 \text{ ng}/\phi:5 \text{ mm}$ スポットから $80 \text{ ng}/\phi:5 \text{ mm}$ スポットの広濃度範囲で, しかも高感度に定量可能であることを明らかにした.

1 緒 言

多くのポルフィリン類は濾紙上に吸着させた状態で熱的活性化遅延蛍光 (Thermal Activation Delayed Fluorescence) を発することを明らかにし, この遅延蛍光 (TADF) を用いて天然色素であるクロロフィル C を $0.1 \text{ ng} \sim \mu\text{g}(\phi:5 \text{ mm}$ スポット) の広濃度範囲で定量可能であることは既に報告した¹⁾²⁾. この発光は三重項状態にある分子を熱的に励起し, 系間交差により励起一重項状態を経て光放射する発光である. そのため発光寿命はリン光と同様に長いので試料分子を担体に固定化することにより衝突による失活を防止でき, 光放射の確率を高めることができる. 従って, 担体と試料分子の相互作用がこの種の発光を支配する大きな因子となるが, その機構についてはまだ知られていない. 又, この発光は三重項励起子濃度に比例することから, 重原子効果の遅延蛍光への影響についても検討する必要がある. そこで, 本研究では金属プロトポルフィリン IX・ジメチルエステルを用いて上記の諸因子並びに, これら化合物の TADF 分析法に関する基礎的検討を行った.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

TADF, 常温リン光 (Room Temperature Phosphorescence: RTP), 及び低温リン光のスペクトル及び寿命測定には日立分光光度計 650-10S 型 (R-928F 光電子増倍管, 150 W キセノンランプ) に同付属リン光測定装置 (励起光は光学的チョッピング, 検知信号は電気的ゲイティング方式) を使用した. 同付属装置の低温ジ

ュワーフラスコを取り外し, 試料挿入部に薄層スポットの基質固定板を保持する取り付け装置を試作し使用した. 試作した試料ホルダーを Fig. 1 に示す. ホルダーの先端の中央部に試料固定平板をピン割り挿入し, 固定平板保持棒を 180 度回転できるようにし, 片面に試料薄層を, 他面に標準薄層あるいはブランク薄層を両面テープで固定し, TADF, RTP シグナルを比較測定できるようにした.

2.2 試 薬

プロトポルフィリン IX・ジメチルエステル (PPDE): プロトポルフィリン IX (みどり十字株式会社より入手) のカルボキシル基のエステル化³⁾ を 5% 濃硫酸を含有するメタノール中で行った. 0°C で 12 時間放置し, その後メタノール-クロロホルムより結晶化を行い PPDE を精製した.

Mg-, Zn-, Cd-, Sn-PPDE 標準溶液の調製: Mg-, Cd-, Sn-PPDE の合成にはそれぞれの塩化物を用いる *N,N*-ジメチルホルムアミド法⁴⁾ を用いた. Zn-PPDE の合成にはクロロホルム-メタノール溶媒中, 40°C , 30 分間 PPDE と酢酸亜鉛を反応させる方法を用いた. Zn-, Sn-PPDE の精製には溶出溶媒としてクロロホルムを用いる炭酸カルシウムのカラムクロマトグラフィーを適用し, その溶出液を濃縮後, エタノールを加え結晶化を行った. Mg, Cd 錯体の精製には溶出溶媒として石油ベンジン-アセトン (20:3, v/v) を用い, セルロースカラムクロマト分離の後, ベンゼン-クロロホルム溶媒により再結晶を 3 回繰り返した. それぞれの金属 PPDE 錯体をクロロホルムに溶解し, $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ を調製し, これをクロロホルムで適宜希釈して使用した. その他の試薬はすべて特級品を用いた.

3 実験結果及び考察

3.1 一般操作

試料溶液 $1.0 \mu\text{l} \{ (1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}) \text{ mol dm}^{-3} \}$ をマ

* 近畿大学理工学部: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

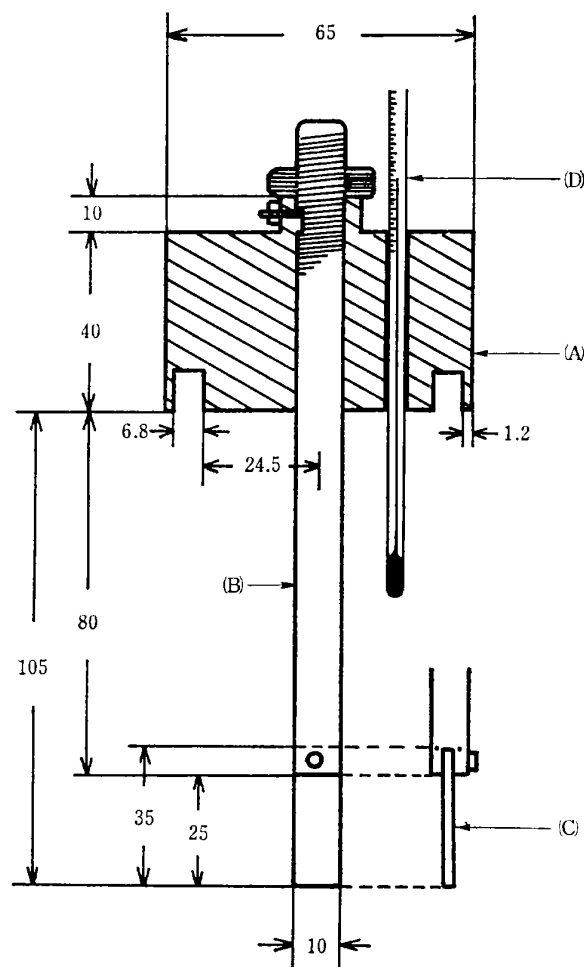


Fig. 1 Schematic diagram of filter paper cell system for room temperature phosphorimetry

This sample cell unit (all dimension scale indicated in a millimeter unit) fits into the standard Hitachi 650-10S phosphoroscope accessory instead of the normal cap and cylinder used for the dewar flask assembly; (A) Brass cylinder (mounts on a phosphoroscope accessory); (B) Stainless steel rod; (C) Flat filter paper holder made of stainless steel; (D) Thermometer

マイクロシリンジを用い濾紙上あるいは薄層上にスポットした。マイクロシリンジの先端を担体につけた後、0.5 μl 容量の試料を押し出し、担体に吸着させる。スポットが乾燥後、同操作を繰り返し所定濃度の試料を吸着させる。更に試料スポット上に 1 μl の 1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウムを滴下した後、50 $^{\circ}\text{C}$ 、15 分間乾燥する。これをシリカゲルデンセーター中で 5 分間放置、放冷後、直ちに試料ホルダーにセットし乾燥空気を通じながら一定温度 {(15~60) $^{\circ}\text{C}$ } で TADF, RTP シグナルを測定する。

TADF, RTP 法の装置のセッティングのための標準薄層として奥村ら⁵⁾の合成した YVO_4/Eu 溶着蛍光ガラス薄層を用いた。Fig. 2 に YVO_4/Eu の長寿命ルミ

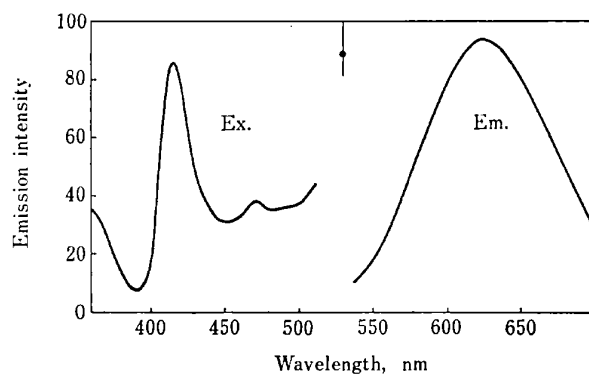


Fig. 2 Long-lived emission from thin layer of YVO_4/Eu

ネッセンスの励起、発光スペクトルを示したように、金属ポルフィリンの TADF 励起、発光スペクトルとよく類似し、かつ長時間の励起光の照射に対しても劣化せず安定で相対強度測定用の標準薄層として優れている。

低温リン光測定は金属 PPDE 錯体をメタノール-エタノール (1:1, v/v) に溶解し、 5×10^{-6} mol dm^{-3} に調製し液体窒素温度下で測定した。ただし、極低温下で金属錯体の結晶化を防ぐために 0.12% クロロホルムを含有させた。

3.2 ポルフィリン類の遅延蛍光の発光機構

ポルフィリン類が濾紙上で発する遅延蛍光 (DF) は測定温度の上昇に伴って増加し、アレニウスプロット法により求めた活性化エネルギー (ΔE) は DF と RTP スペクトルの極大波長差とよく一致することから、この DF 発光は三重項状態 (T_1) にある分子が熱的に励起され (ΔE)、系間交差 (k'_{isc}) により励起一重項状態に押し上げられ、これより蛍光放射する過程をたどることを既に明らかにした¹⁾。一般に熱的活性化による遅延蛍光放射の過程では式 (1)、式 (2) 及び (3) が成り立つ。

$$I_{\text{TADF}} = \phi_f \cdot k'_{isc} [T_1] \exp(-\Delta E/RT) \quad \cdots (1)$$

$$I_{\text{RTP}} = k_{\text{RTP}} [T_1] \quad \cdots (2)$$

$$\frac{I_{\text{TADF}}}{I_{\text{RTP}}} = \frac{\phi_f \cdot k'_{isc}}{k_{\text{RTP}}} \exp(-\Delta E/RT) \quad (k_{isc} \approx k'_{isc}) \quad \cdots (3)$$

ここで、 I_{TADF} 、 I_{RTP} はそれぞれ熱的活性化遅延蛍光、常温リン光の強度とし、又、 ϕ_f 、 k_{RTP} 、 R はそれぞれ蛍光の量子収率、常温リン光放射遷移過程の速度定数、気体定数とする。そこでポルフィリンに重原子が配位した Sn-PPDE について上記の関係が成立するか否かを検討した。Sn-PPDE の全発光スペクトルを Fig. 3 に示した。スペクトル (a) は時間分解測光法を用い長

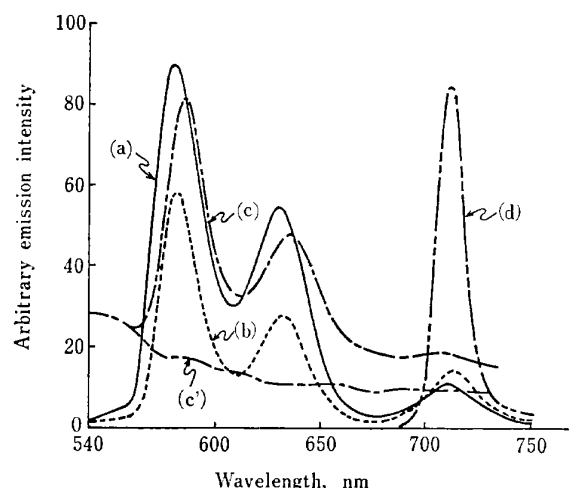


Fig. 3 Emission spectra from Sn-protoporphyrin IX dimethyl ester adsorbed on filter paper, except (d) in ethanol-methanol-chloroform solvent

(a) Long-lived emission at 51°C; (b) Long-lived emission at 30°C; (c) Total emission (reflectance) at 51°C; (c') Reflectance from filter paper at 51°C; (d) Low temperature phosphorescence at 77 K

寿命発光のみを検出したものであり, (560~670)nm に位置するバンドは蛍光波長とほぼ一致することから DF に, (680~720)nm のバンドは液体窒素温度下, エタノール-メタノール-クロロホルム剛体中でのリン光スペクトル (d) と一致することから RTP にそれぞれ帰属することができる. スペクトル (a) は 51°C, (b) は 30°C で測定した結果を示したが, 測定温度の上昇により DF は増加し, RTP は減少する傾向を示している. しかし, 測定温度を 65°C 以上になると担体である濾紙の黄色化とともに TADF は減少する. そこで測定温度 {27~52°C} を変化させ, 各温度での DF, RTP 強度をスペクトルより求め, アレニウスプロット法により活性化エネルギーを求めた (Fig. 4). その結果, $\Delta E = 0.29$ eV となり, このエネルギーは DF バンドの中心波長 614 nm (E_{S1}) と RTP 極大波長 718 nm (E_{T1}) のエネルギー差に相当する. 従って, Sn-PPDE の DF と RTP 強度比と測定温度との間には (3) 式の関係, すなわち

$$I_{TADF}/I_{RTP} \propto \exp[-(E_{S1} - E_{T1})/RT] \quad \cdots (4)$$

が成り立つことを知った. 又, この種の遅延蛍光の平均寿命 τ_{DF} は理論的にはリン光放射の平均寿命 τ_P に等しい. そこで濾紙上の Sn-PPDE の DF, RTP 発光寿命を測定し, その結果を Table 1, 2 に示す. 両発光とも指数関数的な減衰を示し (Fig. 5), DF 寿命は $(9.4 \pm$

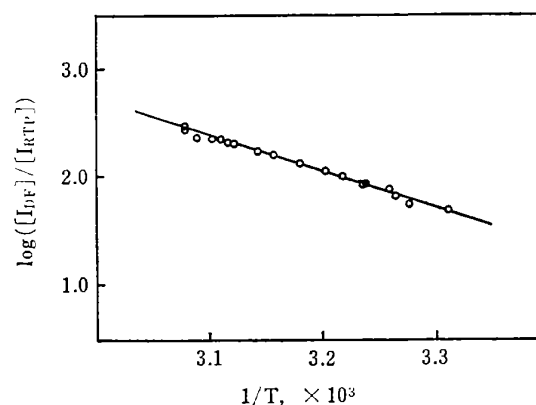


Fig. 4 Delayed fluorescence as a function of temperature

Sn-protoporphyrin IX dimethyl ester at concentration 35 ng

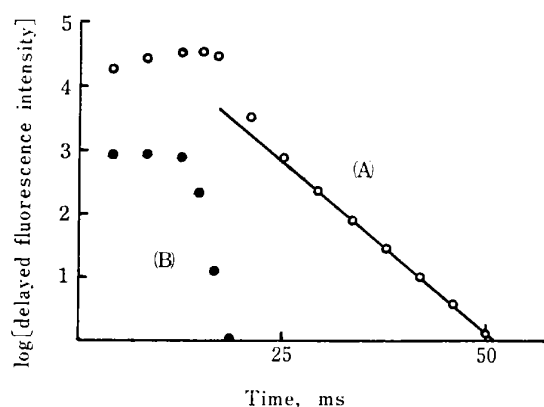


Fig. 5 Logarithmic plot of the delayed fluorescence decay curve of (A) Sn-protoporphyrin IX dimethyl ester at concentration 35 ng, (B) Blank (Toyo No. 51 filter paper) at 58°C

0.5) ms (58°C), RTP は (9.2 ± 0.2) ms (28°C) とよく一致することを明らかにした. このことは DF, RTP とともに多重度の異なる電子遷移過程を経ることをより明確に支持する.

以上のように TADF, RTP 発光寿命は通常の蛍光寿命に比べかなり長いので, 信号検出時間軸を移動させることにより, 励起光並びにその散乱の除去, 基質に由来するバックグラウンド蛍光を除去し, 長寿命成分のみを検出できる. Fig. 3 の一点破線で示したスペクトル (c) はスペクトル (a), (b) と同試料が発する全発光を検出したものであるが, (c') に示したように空試験値が非常に高くなっているため定量的な取り扱いが難しい. しかし, (a), (b) のスペクトルのように時間分解測光法によってバックグラウンドをほぼ完全に除去することが可能である.

3.3 TADF の重原子効果

TADF 強度は式 (1) に示したように、リン光と同様、三重項励起子濃度に比例することから、分子内あるいは環境中の重原子による系間交差の促進により、TADF 強度の増加を期待することができる。そこでまず、PPDE の Mg, Zn, Cd, Sn 錯体の全発光特性について調査し、中心金属イオンの変化による重原子効果について検討した。その結果を Table 1, 2 に示す。これより分かるように低温リン光は蛍光の強度順位とは逆に Mg, Zn, Sn 錯体の順に増加し、その発光寿命も同様に減少した。従って重原子の導入による $S_1 \rightarrow T_1$ の系間交差の促進、すなわち、三重項励起子の収率の増加が顕著に認められた。TADF 強度は Table 2 に示したようにリン光強度と同様に中心金属が重原子になるに従って増加の傾向を示し、その発光寿命は減少した。しかし、各錯体の TADF 強度の変化の割合は Fig. 6 に示したように蛍光、低温リン光の変化から予想されるものとはかなり異なった。この現象は後述の試料分子と薄層基質間の相互作用の考察に有用な示唆を与えるものである。

ただし、Cd-PPDE の場合には蛍光、低温リン光、TADF のいずれの発光強度も低値を与えた。これはポルフィリン環の中心ホールに配位する金属イオンの最適イオン半

Table 1 Fluorescence and phosphorescence properties of protoporphyrin IX dimethyl ester (PPDE) and metal-PPDE

Sample	Fluorescence ^{a)}			Phosphorescence ^{b)}		
	λ_{em} (nm)	Lifetime (ns)	R. I. ^{c)}	λ_{em} (nm)	Lifetime (ms)	R. I. ^{c)}
PPDE	634	11	0.70	—	—	v. w.
Mg-PPDE	597	8.1	1.0	757	78	0.033
Zn-PPDE	588	5.2	0.39	714	44	0.67
Cd-PPDE	597	—	0.022	740	—	0.011
Sn-PPDE	588	5.2	0.087	714	21(9.2) ^{d)}	1.0

a) 5×10^{-6} mol dm⁻³ in chloroform at 25 °C; b) 5×10^{-6} mol dm⁻³ in methanol-ethanol-chloroform glass at 77 K; c) Relative intensity; d) Adsorbed on filter paper at 28 °C

Table 2 Delayed fluorescence properties of protoporphyrin IX (PP) and its dimethyl ester (PPDE), and metal-PPDE adsorbed on filter paper at 58 °C

Sample	λ_{em} (nm)	Lifetime (ms)	R. I.
PP	633	—	0.046
PPDE	633	—	0.007
Mg-PPDE	600	45	0.065
Zn-PPDE	587	29	0.14
Cd-PPDE	600	—	v. w.
Sn-PPDE	587	9.4	1.0

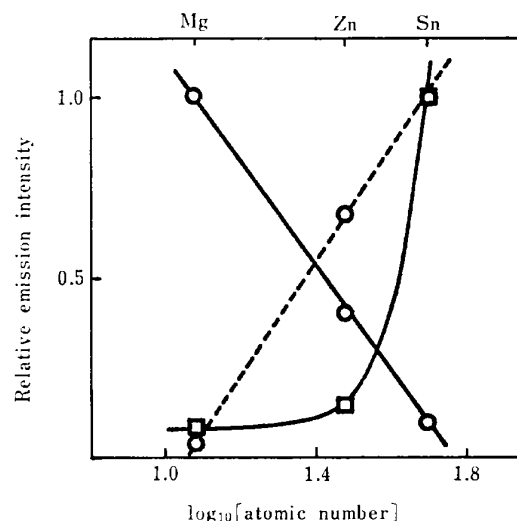


Fig. 6 Effect of atomic number on the emission intensity of metal-protoporphyrin IX dimethyl ester

—□— Delayed fluorescence; —○— Prompt fluorescence; - - ○ - - Phosphorescence

径⁶⁾は 64 pm であるのに対し、カドミウム(II)のイオン半径⁷⁾は 95 pm とかなり大きいためポルフィリン分子の平面性が損なわれ、その結果、無放射遷移過程が促進されたものと考えられる。

リン光法では重原子効果を期するために、試料中にヨウ化物を共存させ測定する場合が多い⁸⁾⁹⁾。そこでヨウ化ナトリウム $\{ (0.1 \sim 1) \text{ mol dm}^{-3} \}$ を含む 1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウムを試料スポット上に添加し、乾燥後 TADF シグナルを検出した。その結果、ポルフィリン錯体の TADF 強度はヨウ化ナトリウムの介在により顕著に減少し、その減少率は Stern-Volmer 式に従う結果となった。従ってヨウ化ナトリウムの添加は TADF 分析において負の効果を示すことが分かった。

3.4 TADF に及ぼす担体の影響

セルロース繊維と金属 PPDE 錯体との相互作用についてクロマトグラフ的に検討した結果、各金属錯体の移動度 (R_f 値) と中心金属の E_n/r_i との間に直線関係が成立し、 E_n/r_i 値の増大とともに R_f 値が大きくなることについては既に報告した¹⁰⁾。ただし、 E_n はポーリングの電気陰性度値、 r_i はイオン半径である。又展開溶媒としては石油ベンジン-アセトン (20 : 3, v/v) を用いた。各錯体の移動度は $\text{Co(III)} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co(II)} > \text{Zn} > \text{Mg}$ の順であり、亜鉛、マグネシウムの R_f 値はそれぞれ 0.33, 0.20 であった。しかし、Sn-PPDE のクロマトグラフ的挙動は特異的で、 $R_f - E_n/r_i$ の関係より大きく外れ、

Table 3 Effect of substrates on delayed fluorescence of metal-protoporphyrin IX dimethyl ester (M-PPDE)

M-PPDE	Filter paper (D=5 mm)			Alumina (D=3 mm)			Silica gel (D=1 mm)		
	Ex. _{max} (nm)	Em. _{max} (nm)	R. I.	Ex. _{max} (nm)	Em. _{max} (nm)	R. I.	Ex. _{max} (nm)	Em. _{max} (nm)	R. I.
Sn-PPDE	416	587	1	419	587	0.73	413	585	0.15
Zn-PPDE	417	587	0.14	427	589	0.47	—	—	v. w.
Mg-PPDE	422	595	0.065	428	596	0.29	—	—	—

R. I.: Relative intensity; D: The diameter of sample spot, which was spotted by the following method. The tip of a syringe just touched filter paper, followed by spotting of two 0.5 μ l portions.

クロマトグラム原点に残留した. このように Sn-PPDE がセルロース繊維に強く保持される原因としては, 中心金属の高酸化数に基因するものと考えられる. ポルフィリン環に配位したスズイオンはポルフィリンのホールの大きさから4価が2価に比べ著しく安定であるとされている¹¹⁾. そのため正電荷が局在化した Sn-錯体とセルロースの相互作用は, 亜鉛(II), マグネシウム(II) が配位した錯体の場合に比べて強いものとする. 従って, Sn-PPDE はセルロース繊維により安定に保持され, その結果, Fig. 6 に示したように Sn-PPDE の TADF 放射過程の確率がより高められたものと解釈する. このことは遊離のカルボキシル基を二つ有するプロトポルフィリン・IX の TADF 強度は, そのジメチルエステルに比べ6.5 倍強いことから立証される (Table 2 参照).

更に基質の種類と TADF の関係について検討した. 基質としてポリエチレン, アルミナ, シリカゲルを用いて比較検討した. 無極性担体であるポリエチレンの場合はいずれの錯体の TADF, RTP とも観察されなかった. アルミナを基質とした場合 Table 3 に示したように, 沔紙の場合に比べ各錯体の TADF 励起波長は長波長側に移行し {(3~10)nm}, TADF 強度は増加の傾向を示した. しかし, Sn-PPDE の TADF 強度は減少した. その原因としてはアルミナ薄層表面に部分的に存在するアルミニウム(III) と正電荷を帯びた Sn-PPDE との静電的反発に基因するものとする. 0.5 μ l ずつ各基質に試料をスポットした場合, 沔紙, アルミナ, シリカゲル上の試料スポット直径はそれぞれ 5 mm, 3 mm, 1 mm となり, シリカゲルが最も強い吸着力を示していることが分かる. このシリカゲルを基質とした場合, 沔紙の場合と比較して Sn-PPDE の TADF 強度は 3/20 に減少し, その励起波長は短波長側に移行 (3 nm) している. Zn-PPDE の TADF は非常に弱く, Mg-PPDE においては認められなかった.

以上の結果より次のことが考えられる. (1) アルミナに吸着した金属-PPDE は適度に安定化し, 衝突による熱的失活過程が沔紙の場合に比べより抑制される. (2)

シリカゲル-金属錯体間の相互作用は非常に強い, ポルフィリンの π 電子とシリカゲルの吸着活性部位との強い相互作用が期待され, そのため π 電子の π^* 軌道への遷移が抑制されたものと解釈できる. このことは 4-ヒドロキシキノリン, 7-ヒドロキシクマリンなどの芳香族化合物は沔紙上あるいはアルミナ上においては RTP, TADF が認められるのに対し, シリカゲルに吸着した状態では RTP, TADF とも検出されないことから立証される. 従って, TADF あるいは RTP 法における試料保持基質としては, 試料分子を適度に保持するための吸着部位を有すること, しかし, その吸着力は電子の遷移を阻止するほど強固でないものが望ましいことが分かった.

3.5 金属-PPDE 錯体の TADF 分析

沔紙上の Mg-, Zn-, Sn-PPDE の TADF 検出限界はそれぞれ 0.2 ng, 0.08 ng, 0.01 ng (ϕ : 5 mm スポット) と非常に高感度であり, 又試料濃度と TADF 強度との間に比例性のある濃度範囲はいずれの錯体も 80 ng (ϕ : 5 mm スポット) までと非常に広範囲で定量可能であることが分かった. しかも, その測定精度は c. v. = 1.7 %, $n=5$ (0.5 ng/ ϕ : 5 mm スポット) と精度よく, 又非常に簡便に各錯体をクロマトグラフ上で定量できる. 従って生体中の微量金属ポルフィリンの定量あるいは環境試料中の遊離ポルフィリンに亜鉛などの金属を配位させた特異的定量の可能性を示唆した. 金属イオンのポルフィリンへの配位は Mg < Sn < Zn の順に容易となり, 特に亜鉛の場合はポルフィリンに定量的に配位させることができるので, 亜鉛の錯体生成反応を利用したフェオフィチン・c の定量法について検討し, 良好な結果を得たが, これについては改めてその詳細を報告する.

4 結 語

マグネシウム, 亜鉛, スズ-プロトポルフィリン・IX・ジメチルエステルを合成し, その金属錯体の熱的活性化遅延蛍光特性について検討した. その結果 Mg < Zn <

Sn 錯体の順に遅延蛍光強度は増加し、Sn-錯体の遅延蛍光強度はその遊離ポルフィリンの 140 倍以上に達した。又本法によって Mg-, Zn-, Sn-錯体はそれぞれ 0.2 ng, 0.08 ng, 0.01 ng (ϕ : 5 mm スポット) からいずれの錯体も 80 ng (ϕ : 5 mm スポット) までと広濃度範囲で、非常に高感度に、しかも簡便にクロマトグラフ上で定量可能であることを明らかにした。又試料分子を固定保持する薄層基質の種類と TADF 特性の関係について検討した結果、アルミナと汙紙が分析シグナルの大きさから優れていることが分かった。従って天然物中の超微量金属ポルフィリンの定量、あるいは遊離ポルフィリンに金属イオンを配位させた特異的遅延蛍光定量ができる可能性を示唆した。

終わりに、YVO₄/Eu ガラスプレートを御提供下さった塩野義(株)研究所主任研究員故奥村 保博士に厚く感謝する。又、本研究は文部省科学研究助成金並びに近畿大学研究助成金によって行ったものであり、記して感謝の意を表する。

(1981 年 9 月, 9th ICAS/XXII)
(CSI において一部発表)

文 献

- 1) Y. Onoue, K. Hiraki, Y. Nishikawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2633 (1981).
- 2) Y. Onoue, M. Kotani, K. Hiraki: T. Shigematsu, Y. Nishikawa: 分化, **31**, E45 (1982).
- 3) J. E. Falk: "Porphyrins and Metalloporphyrins", Edited by K. M. Smith, p. 835, (1975), (Elsevier Publishing Co., New York).
- 4) A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
- 5) 奥村 保, 上遠野哲郎: 分化, **22**, 1602 (1973).
- 6) 文献 3), p. 191.
- 7) A. L. All-red: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 215 (1961).
- 8) T. Vo-Dinh, E. Lue Yen, J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **48**, 1186 (1976).
- 9) M. L. Meyers, P. G. Seybold: *Anal. Chem.*,

51, 1609 (1979).

- 10) Y. Onoue: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1972 (1981).
- 11) R. H. Felton, H. Felton: *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1113 (1966).

☆

Studies on the delayed fluorometric analysis of metalloporphyrins. Yoshiaki ONOUE, Keizō HIRAKI, and Yasuharu NISHIKAWA (Chemistry Institute, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

Magnesium-, zinc-, tin-protoporphyrin IX dimethyl ester (PPDE) were synthesized, and the properties of long-lived emission of these chelates adsorbed on a substrate were studied. These metalloporphyrins adsorbed on filter paper show two bands of long-lived emission at room temperature, which bands can be attributed, respectively, to delayed fluorescence arising from triplet-upper singlet thermal activation (TADF) and to triplet-singlet radiative transition (RTP). A dominant emission is TADF, which emission increases with increasing the atomic number of central metal, especially, the emission intensity of Sn-PPDE goes up to over 140 times that of free base, and the spectra of metalloporphyrins are shifted to shorter wavelengths (ca. 30 nm) compared with that of free base. The relationship between the intensity of TADF and the concentration of metalloporphyrin is linear over a wide range from 0.2 ng for Mg-, 0.08 ng for Zn-, 0.01 ng for Sn-PPDE to 80 ng (spot size- ϕ : 5 mm) for each metalloporphyrin. The coefficient of variation of measurements is less than 1.7% (5 determinations) for samples containing 0.5 ng a spot (ϕ : 5 mm) of Sn-PPDE. This technique, which is very sensitive, selective and simple method, would be quite suitable for metalloporphyrin microanalysis.

(Received Nov. 12, 1981)

Keyword phrases

delayed fluorescence; delayed fluorometry; metalloporphyrin; protoporphyrin IX dimethyl ester.