

平成 26 年度  
若狭研究室 冬の研究会  
[第 24 回]

2015 年 1 月 10 日・11 日

神奈川県 リゾーピア箱根

## 参加者

若狭研 OB・OG, ゲスト

坂口 喜生

前山 智明

松井 弘貴

田中 深雪

岩見 法之

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

村田 龍太郎 (D2)

貝瀬 眞菜 (M1)

高篠 鮎人 (M1)

江頭 友衣 (B4)

熊谷 滯 (B4)

## 発表プログラム

1. ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィドの光化学

江頭 友衣

2. 芳香族チオケトンの光物性と光化学反応

熊谷 滯

3. シングレットフィッションに対する磁場効果

貝瀬 眞菜

4. ラジカルの発光を用いた磁場効果測定

高篠 鮎人

5. 基底状態におけるジアリールエテン類のコンフォメーション変化の研究

村田 龍太郎

6. 統計リュービル方程式を用いた光化学反応に対する磁場効果の時間変化の解析

矢後 友暁

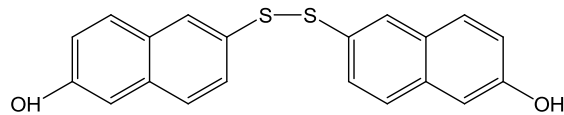
## ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィドの光化学

B4 江頭友衣

### 【序論】

不対電子を持つような原子や分子、イオンのことをラジカルと呼ぶ。ラジカルは多くの場合非常に不安定であり反応性が高い。最近ではフリーラジカルとも呼ばれ研究が活発に行われている。一方、一般的に基底状態にある電子を励起すると高い軌道に叩き上げられ安定である基底状態よりも高い反応性を持つ。これらのことを踏まえると、励起されたラジカルは非常に高い反応性を持つこと予想できる。

そこで本実験ではビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィド(HNDS)の二段階励起を行い、励起ラジカルの反応性を調べることを目的とする。なおHNDSは以下のような構造を持ち、355 nmの光照射によってジスルフィド結合が開裂しチイルラジカル(S $\cdot$ )が発生するとの報告がある[1]。



ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィド

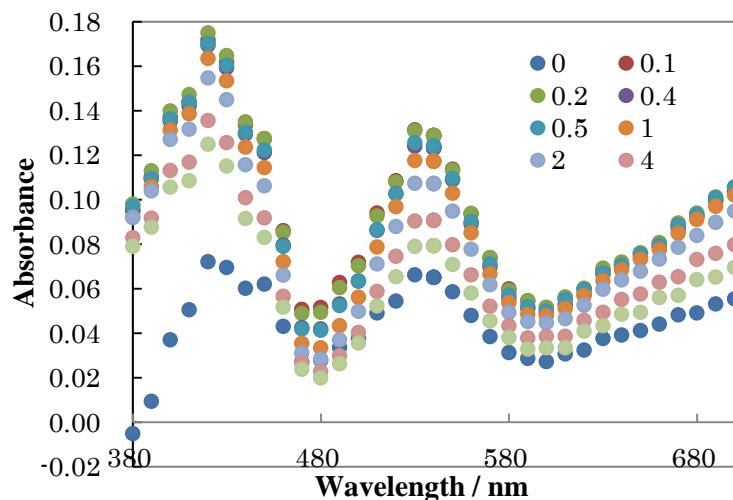
### 【実験】

HNDSのTHF溶液(0.24 mM)を調整しナノ秒過渡吸収測定を行った。励起光はNd:YAGレーザーの第三高調波、検出光はキセノンフラッシュランプを用いた。次にHNDSのTHF溶液(0.51 mM)の2段階ナノ秒過渡吸収測定を行った。一段階目の励起光はNd:YAGレーザーの第三高調波、その0.5 $\mu$ s後に二段階目として第二高調波を用いた。検出光は1段階目のものと同じものを使った。最後にHNDSのTHF溶媒(0.49 mM)にスチレン(2 M)を加えて2段階ナノ秒過渡吸収測定を行った。一段階目の励起光はNd:YAGレーザーの第三高調波、その0.1 $\mu$ s後に二段階目として第二高調波を用いた。検出光は前述のものと同じものを使って行った。

### 【結果と考察】

#### 1, 一段階過渡吸収

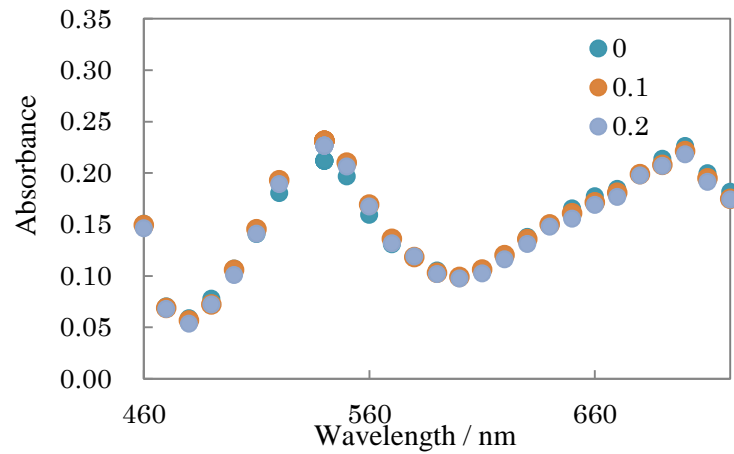
一段階過渡吸収スペクトルは報告されているスペクトルと一致した[1]。



1)一段階過渡吸収スペクトル

## 2, 二段階過渡吸収

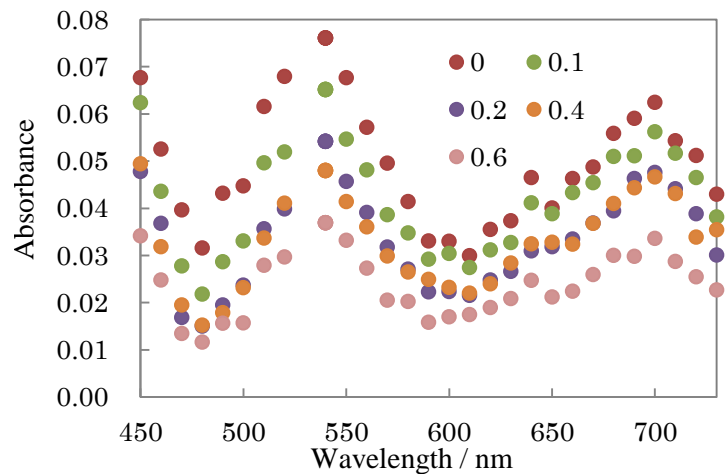
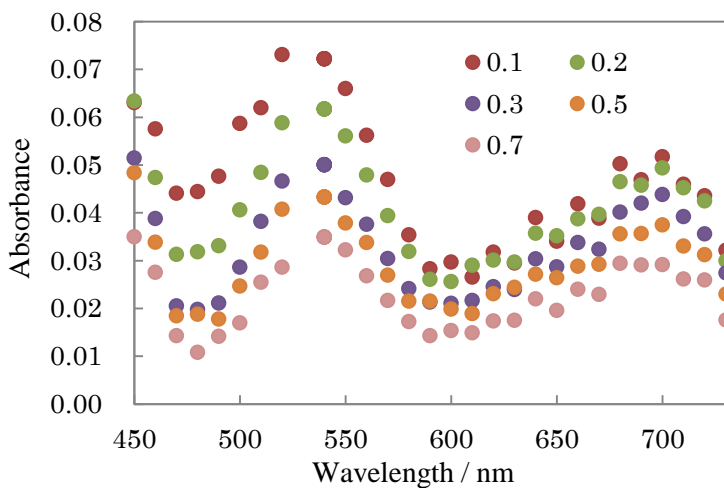
二段階過渡吸収では発光が観測されることを期待したが大きな吸収の変化は確認することができなかった。これより励起ラジカルの寿命は発光が観測できないほど非常に短いものであるとなお、540 nm 付近で吸収の低下がみられたが二段階目の励起光の散乱の可能性もあるため、当日 540 nm のディケイを示しながら討論を行う。



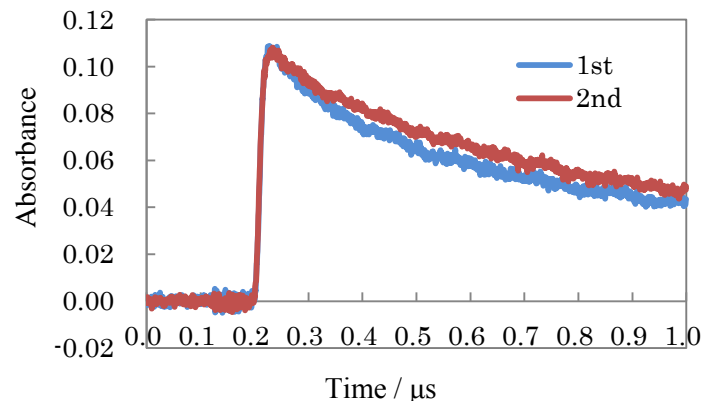
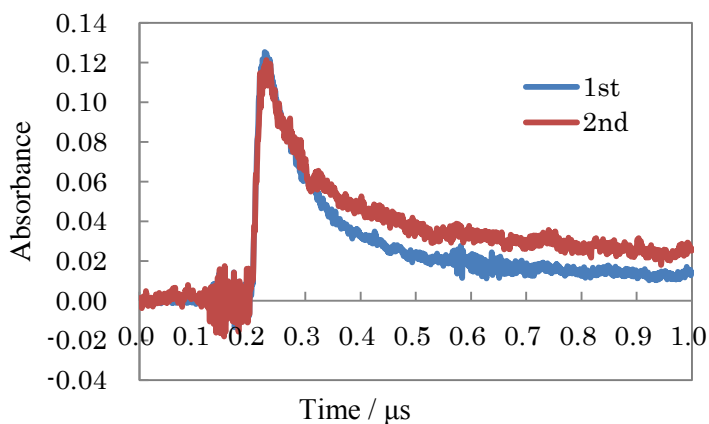
2)二段階過渡吸収スペクトル

## 3, スチレンを加えた際の二段階過渡吸収

二段階目の励起光によって励起されたラジカルがスチレンと反応し吸光度の低下を観測できると予想したが、540 nm と 520 nm で収量の増加を観測した。しかし、まだ再現性を得られていないため再度の実験と収量が増加した原因を究明することが今後の課題となる。



3)スチレンを加えた際の一階階スペクトル(左)と二段階スペクトル(右)



4)スチレンを加えた際の一段階励起と二段階励起のディケイの比較 (左:520 nm, 右:540 nm)

## 芳香族チオケトンの光物性と光化学反応

埼玉大学 若狭研究室 B4 熊谷 滯

## 1. 序論

カルボニル化合物に光を照射すると $n$ 軌道の電子が反結合性 $\pi^*$ 軌道に入り、ジラジカルに近い性質を持つ励起状態が生じる。このような化合物の中で、ベンゾフェノンなどの芳香族チオケトンは、光を照射するとほぼ 100%の効率で項間交差が起こり、三重項励起状態を生じることが知られており、この性質から増感剤として利用されている。カルボニル化合物の中には、カルボニル基の酸素原子を同族元素である硫黄原子に置き換えたチオカルボニル化合物が存在する。芳香族チオケトンは、 $S_2$ からの発光、室温における $T_1$ からの燐光、 $S_1$ からの熱活性型遅延蛍光などの特徴的な性質を持っている。しかし、未だ芳香族チオケトンの光化学における研究報告は多くない。そこで、本研究では芳香族チオケトンの電子状態や、光反応における性質について調べることを目的とする。

## 2. 実験

## I. キサンチオン(XT)の合成

キサントン(2,2'-ビベンゾピロン)を炭酸水素ナトリウム存在下で五硫化ニリンと反応させ、キサランチオン(2,2'-ビベンゾピリジン)を得た。

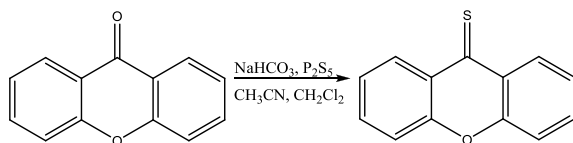


図 1) キサンチオンの合成

## II. XT の励起状態における電子状態の解明

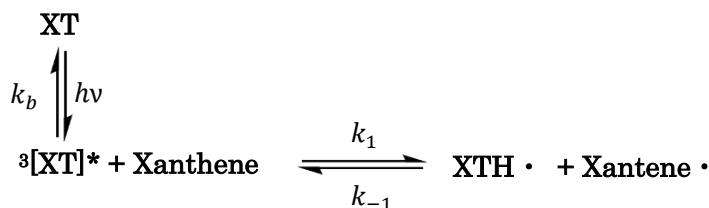
芳香族チオケトンは $S_1$ からの遅延蛍光を示すことが知られている。これはすなわち、2つの $T_1$ 電子から1つの $S_0$ 電子と1つの $S_1$ 電子が生じる Triplet Fusion が生じている可能性を示している。しかし、その電子状態は報告されていない。そこで、本研究では空気中で比較的安定なチオケトンである XT における発光から、Fusion が生じるかどうかを調査する。

Triplet Fusion の有無を確認するために、超伝導マグネットを用いて XT に対して磁場をかけ、385 nm の光を当て、460 nm における発光強度の測定を行った。

## III. XT ケチルによるキサントンの水素引き抜き反応

XT ケチルの反応性を知るために XT とキサントン(2,2'-ビベンゾピロン)を 2-PrOH 中で共存させ、過渡吸収法を用いて反応速度定数を求めた。

XT とキサントンの反応は以下のように示すことができると考えられる。



### 3. 結果と考察

#### I. XT の磁場に対する発光強度の変化

XT の磁場に対する 460 nm の発光強度は図 3 の様になった。

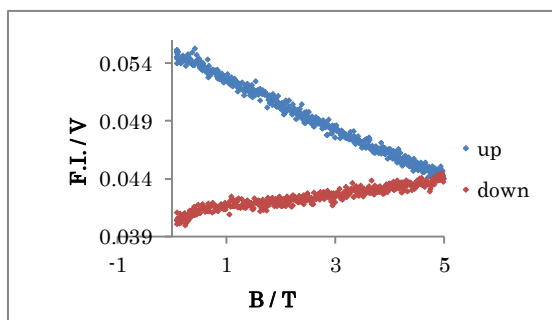


図 3 ) XT の磁場に対する 460 nm の発光強度の変化

磁場を強めていくと発光強度が減少し、磁場を弱めていくとさらに減少した。

XT にダメージが蓄積したために発光強度が減少し続けたと考えられるため、試料にダメージを与えない工夫が必要である。

#### II. XT の反応速度

2-PrOH 溶媒中で XT とキサントレンを共存させ、過渡吸収スペクトルを測定したところ、500 nm 付近にケチルであると考えられる吸収が観測できた。XT 濃度の異なる各溶液の 500 nm における吸光度の対数を取り、時間に対してプロットすると、図 4 (左) のようになった。これらの傾きを  $k$  とし、濃度に対してプロットすると、図 4 (右) のようになり、この傾きからキサントレンの水素を引き抜く際の反応速度定数  $k_1$  を  $2.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  と求めた。

今後、溶媒を極性非プロトン性溶媒であるアセトニトリルに変えて同様の実験を行い、違いを観察する。

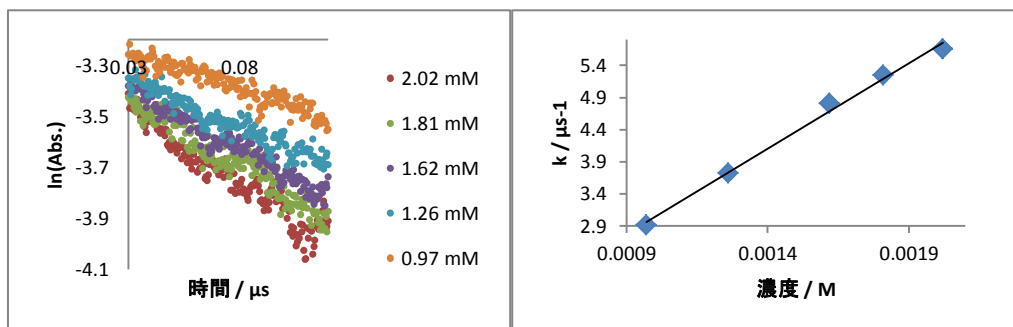


図 4 ) 三重項吸光度の時間変化 (左) と、その傾き  $k$  vs 濃度  $c$  のプロット (右)

## シングレットフィッションに対する磁場効果

M1 貝瀬 眞菜

【序】近年、有機デバイスや有機スピントロニクスなどの応用物理化学の分野で、シングレットフィッションへの関心が高まっている。シングレットフィッションとは励起子分裂とも呼ばれ、1つの一重項励起子が2つの三重項励起子に分裂する現象を意味する。太陽電池の能率を上げることが期待されている、興味深い現象である。しかし、どのような物質に生じるのか、スピン状態がどのように変化してくかなど、メカニズムの詳細は分からないままである。また、この現象は磁場依存性を示すことが知られているが、低磁場領域(~2000 G)でのふるまいしか報告されていない<sup>[1]</sup>。そこで、超伝導マグネットを用いて高磁場下におけるシングレットフィッションの挙動を調べることで、そのメカニズムの解明を目指した。

【実験】測定には、ジフェニルヘキサトリエン(DPH, Fig1)の粉末結晶を用いた。DPHはLEDランプ(365 nm)で励起させ、生じた蛍光の強度を観測波長 460 nm で検出できるように装置を組み立てた。サンプルホルダーはガラスジャケットに入れて固定したが、このジャケットは二重構造になっており、冷却水循環装置を接続することで温度を一定に保つことができる。サンプルホルダーをジャケットごと超伝導マグネット内に挿入し、0 T から 5 T まで磁場を印加して、蛍光強度と磁場の関係を測定した。なお、測定はアルゴン下で行った。

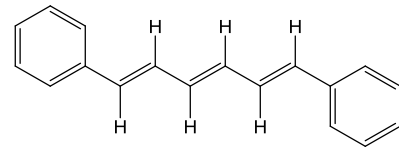


Fig1. Diphenylhexatriene

【結果と考察】磁場試験の結果は Fig2 のようになった。磁場強度に対する蛍光強度の値は、低磁場領域では 0 T から 0.05 T の領域で減少し、0.05 T から 1.5 T の領域で増加した。後者の領域の磁場効果は、0 T での値と比べると約 1.3 倍であった。そして、高磁場領域(1.5 T 以降)では3か所のディップ現象が見られた。これらの理由を、磁場とスピン状態の関係に着目して説明する。

励起された分子は、励起一重項状態( $S_1$ )になる。DPHは、 $S_1$ から励起三重項状態( $T_1$ )へ遷移するための関係式  $2E(T_1) - E(S_1) \approx 0, < 0$ <sup>[1]</sup>をみたす条件下において、 $S_0 + S_1 \rightarrow (TT)$ という反応を起こす。生じた化学種は近接する三重項のペアであり、これを三重項対と呼ぶ。三重項対はお互いのスピンに影響を及ぼしあうので、いくつかのエネルギー状態をとることができ、スピン状態は一重項、三重項、五重項に分類される。三重項対ができたときは、一重項状態( $^1(TT); S$ )にある。しかし、磁場を印加すると、一重項状態( $S$ )とほかのスピン状態とが混合しうる。

ここで、実験結果と照らし合わせて考える。0 T から 0.05 T では蛍光強度が下がっている。このメカニズムは過去に Merrifield らが検証しており、スピン演算子に対する磁場の影響について説明がなされた<sup>[2]</sup>。一方、0.05 T から 1.5 T では蛍光強度が上がっている。この領域では、一重項状態にあった三重項対が五重項状態( $Q_0$ )に遷移することができる。三重項状態( $T_0, T_{\pm 1}$ )やほかの五重項状態( $Q_{\pm 1}, Q_{\pm 2}$ )とは、スピン演算子の対称性により交ざり合うことは考えにくい。つまり、三重項対のスピン状態の交ざり方が1通りしかないので、DPHの一重項性が相対的に大きくなり、蛍光強度が上昇する。そして高磁場領域(1.5 T 以降)でのディップ現象については、新潟大学の生駒先生らに計算していただいた結果、一重項状態( $S$ )と五重項状態( $Q_{\pm 1}$  および  $Q_{\pm 2}$ )との縮重に由来することが確認された。詳細は当日解説する。

## 【今後の予定】

単一結晶系での同様実験

パルスマグネットを用いた実験の検討



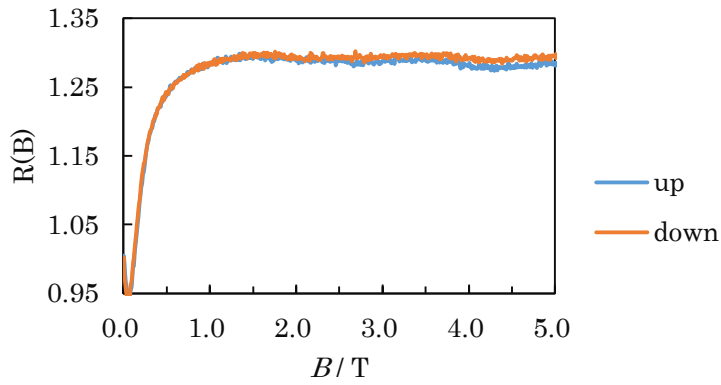


Fig 2. 超伝導マグネットを用いた DPH の磁場効果

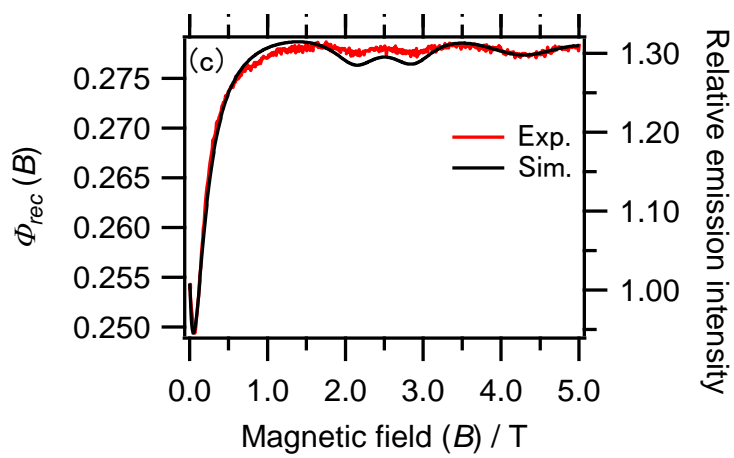


Fig 3. 実験結果と計算結果の比較 (計算結果：新潟大学の生駒先生より)

- [1] Millicent, B. S. Josef, M. *Chem.Rev.* 2010, *110*, 6891-6936.
- [2] Merrifield, R. E. *Pure Appl. Chem.* 1971, *27*, 481-498.
- [3] Geoffrey, B. P. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, *5*, 2312-2319.

# ラジカルの発光を用いた磁場効果測定

高篠 鮎人

## 【序論】

磁場効果(MFE)とは、光反応において磁場を印加した際に、生成するラジカルの収量が増加する現象である。最近、MFE測定をすることによって、ラジカル周囲のミクロな反応場の情報が得られることが明らかになった<sup>[1]</sup>。MFE測定では主に過渡吸収測定を用いてラジカルの検出を行う。過渡吸収測定とは光励起した試料の吸光度の時間変化を波長ごとに計測し、光反応のダイナミクスを検討する手法である。しかし、早い時間領域では励起状態とラジカルの吸収が重なることが多く、ラジカルのみを選択的に観測することが困難な場合がある。そこで、本研究では既にラジカルの発光が報告されているキサントン<sup>[2]</sup>とキサントン<sup>[3]</sup>、磁場効果を増加させるミセル溶液を形成するドデシル硫酸ナトリウムを用いた光励起水素引き抜き反応を用いて、一つ目のレーザーで生成したラジカルを二つ目のレーザーで発光させる、レーザー二段階励起によるラジカルの発光を用いた磁場効果の測定を行った。

## 【実験】

光化学反応で生成したラジカルの発光を観測するために、以下のことを行った。二つの Nd:YAG レーザーを Pluse Generator(DG535)を用いて同期させることで、二つ目のレーザーを任意のタイミングで照射できるようにした。一つ目のレーザー光照射により、光化学反応が引き起こされラジカルが生成し、二つ目のレーザーによって生成したラジカルを光励起することにより、ラジカルの励起状態からの発光を観測した。発光強度は生成したラジカルの量に比例するので、発光強度をモニターすることで磁場効果を測定した。

反応系として、既に過渡吸収により磁場効果測定が報告されているミセル溶液中でのキサントンとキサントンの水素引き抜き反応を用いた<sup>[4]</sup>。ドデシル硫酸ナトリウムはミセルを形成するため、水素引き抜き反応がミセル内で行われる。そのため、生成したラジカルはミセル内に留まり、ラジカル対でいる時間が長くなることで、磁場効果が大きくなることが知られている。測定には Flow 装置を用いて試料へのダメージを抑えた。観測光としてキセノンランプ、励起光として一つ目のレーザーは Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)、二つ目のレーザーは Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を用いた。全ての測定について、50 回積算で行い、脱気は N<sub>2</sub> を用いて測定前に 1 時間 30 分程度行い、測定中も脱気を続けた。

## 【結果と考察】

図.1 に得られた発光スペクトルを示す。580 nm と 630 nm に発光極大が見られるため、キサントンケチルラジカルの発光スペクトルと帰属できる。また、690 nm 付近に発光極大が見られないため、キサントンケチルラジカルは発光していない、あるいは発光していても非常に小さいものと考えられる。

図.2 は 550 nm における吸光度の時間変化の磁場依存性についてのグラフである。550 nm 付近の吸収はキサントンケチルラジカルのものであると考えられる。磁場を印加することで減衰曲線に変化が見られたため、磁場効果が表れたことがわかる。

図.3 は減衰曲線から得られた散逸ラジカル収量の磁場依存性を示し、図.4 は発光測定から得られた発光強度の磁場依存性を示している。得られた両者の結果を比較すると、低磁場側における発光強度はエラーバーが大きいですが、発光強度測定においても過渡吸収測定と同程度の信頼できる結果が得られることがわかる。

また、二段階目のレーザーのタイミングを変更することで、時間を変えて発光強度の測定を行った。詳細については当日報告を行う。

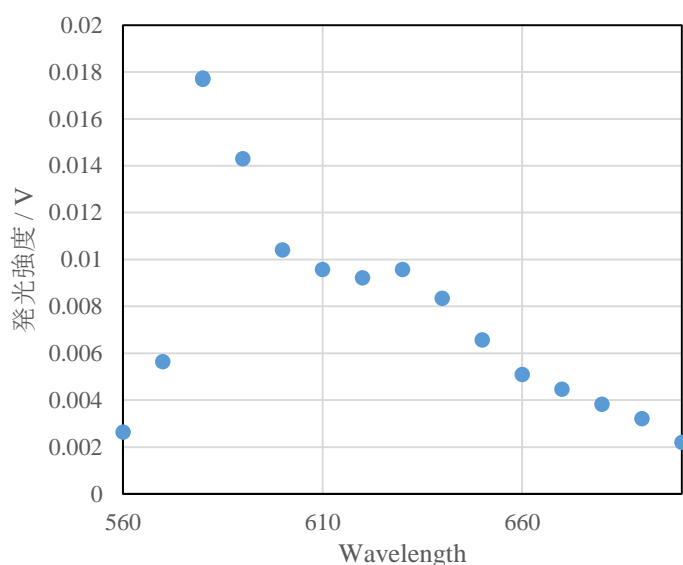


図. 1 得られた発光スペクトル

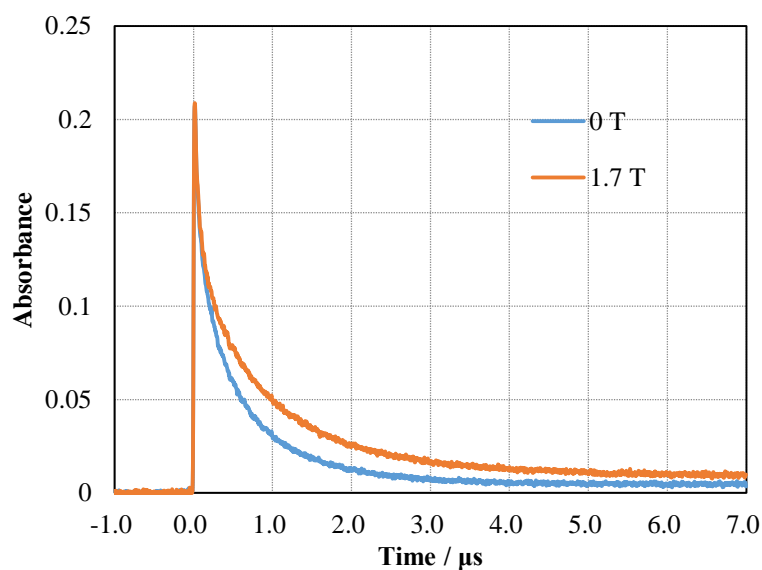


図. 2 550 nm における吸光度の時間変化

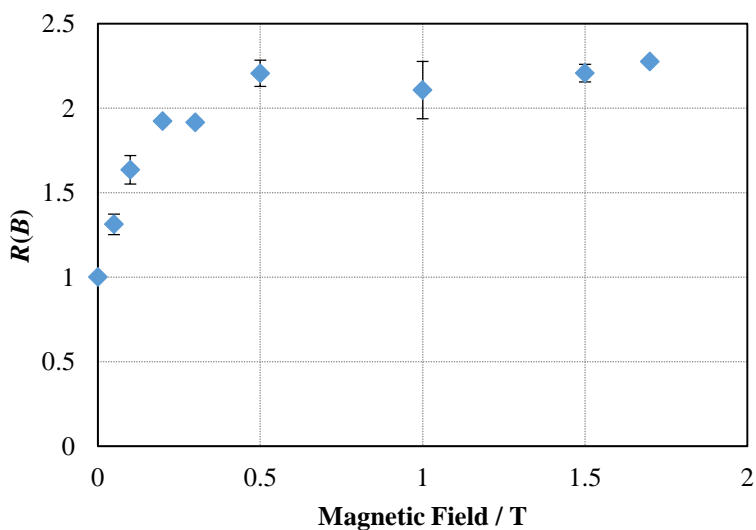


図. 3 550 nm における散逸ラジカル収量の磁場依存性(5 μs)

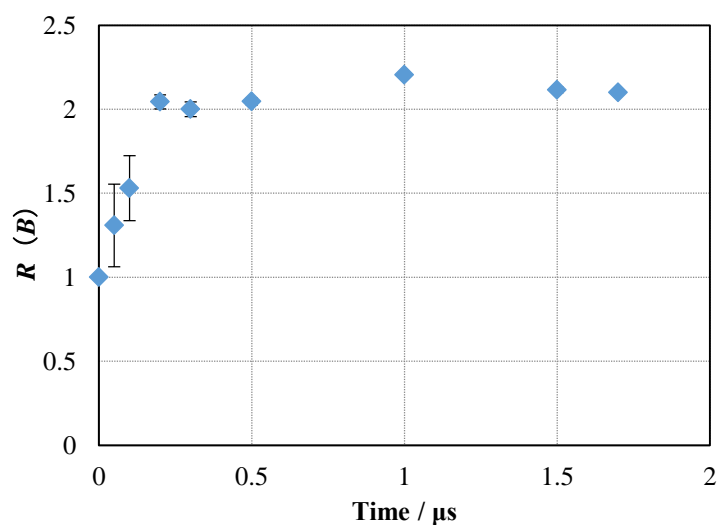


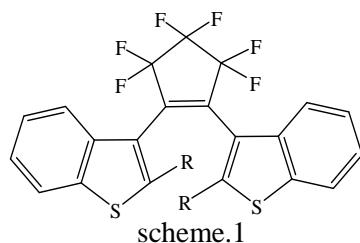
図. 4 580 nm における発光強度の磁場依存性(5 μs)

- [1] Yago, T. Hamasaki, A. Tanaka, M. Takamatsu, T. Wakasa, M. *J.Phys. Chem C.* **2011**, 115, 21063.  
 [2] Sakamoto, M. Cai, X. Hara, M. Tajo, S. Fujitsuka, M. Majima, T. *J.Phys. Chem.A* **2005**, 109, 2452  
 [3] Sakamoto, M. Cai, X. Hara, M. Tajo, S. Fujitsuka, M. Majima, T. *J.Phys. Chem.A* **2006**, 110, 9788  
 [4] Tanimoto, Y. Takashima, M. Itoh, M. *Chem.Phys.Lett* **1983**, 100, 442

## 基底状態におけるジアリールエテン類のコンフォメーション変化の研究

(埼玉大理工) ○村田龍太郎・矢後友暁・若狭雅信

【序論】ジアリールエテン類は、光照射により分子内電子環状反応が進行し、無色の開環体から有色体の閉環体へと可逆的な異性化を引き起こす。この閉環反応について、三重項増感剤を用いた励起三重項状態を経由する反応経路の存在を明らかにした。これまでの研究によりジアリールエテン類は、エテン部位とアリール部位を結ぶ C-C 結合の自由回転により、光反応活性のアンチパラレル体と反応不活性のパラレル体が室温で平衡状態にあり、一定の割合で存在していることが分かっている[1]。また、両者の割合は  $^1\text{H-NMR}$  で検知可能であり、コンフォメーション変化の速さはマイクロ秒以上であると考えられているが、詳細は明らかになっていない。本研究では、1,2-bis(2-methyl-3-benzothienyl)perfluorocyclopentene (BT) (scheme.1) のパラレル体 (p-BT) は紫外光照射により蛍光を発することを利用して、両者の平衡移動の時間領域を見積もった。即ち、1 発目のレーザー照射により閉環反応を進行させ、減少したアンチパラレル体(ap-BT)を補うためにパラレル体から平衡移動がおきる前に 2 発目のレーザー照射を行い、p-BT の蛍光強度を測定した。



BT :  $\text{CH}_3$

BT6 :  $\text{C}_6\text{H}_{13}$

BT3 :  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

【実験】①BT の重クロロホルム溶液の  $^1\text{H-NMR}$  測定を行った。励起光(313 nm)照射前と、照射後の定常状態における試料とを区別し ap-BT と p-BT のシグナルの積分比を見積もった。また、標準物質として 4,4-ジメチルビフェニルを用いて、定常状態において何%の p-BT が ap-BT にコンフォメーション変化したかを求めた。

②BT のヘキサン溶液( $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ )を調整し、十分にアルゴン置換を行った。p-BT の蛍光強度時間変化は、ナノ秒過渡吸収装置の励起光において遅延時間を持たせた二段階励起レーザーパルスを用いた。1 発目(25 mJ)で励起された箇所にて 2 発目(18 mJ)のレーザーを照射されるよう光学系を調整し、蛍光は光電子増倍管、デジタルオシロスコープにより検出した。観測波長は 420 nm とした。測定中はフロー装置を用いて試料は常に循環させた。蛍光強度の評価は、遅延時間  $\tau$  を 35  $\mu\text{s}$  とした際の蛍光強度を基準として、各遅延時間ごとにプロットした。

【結果・考察】①光照射前後で ap-BT と p-BT の割合に変化が無かったことから、両者のコンフォメーション変化が起こっていることを確認した。変化量は 30 %前後であった。②BT のヘキサン溶液中の蛍光量子収率は 0.05 程度であり、蛍光強度は著しく弱かった。一段階励起では、基底状態において ap-BT と p-BT の存在割合に対応した減衰曲線が得られた。二段階の遅延時間を 35  $\mu\text{s}$  としたところ、一段階励起とは異なった減衰曲線が得られた。これは閉環反応の進行による ap-BT の存在量の減少を反映したもの、または生成した閉環体(BT(C))のブリーチによるものと考えられる。

p-BT の励起三重項状態( $^3\text{p-BT}^*$ )の寿命は 6~7  $\mu\text{s}$  程度であり[2]、一段階目のレーザー照射後に全ての  $^3\text{p-BT}^*$  が基底状態に失活した後に二段階目のレーザーを照射する必要があると考えられる。遅延時間を 500  $\mu\text{s}$  としたところ、徐々に p-BT の蛍光強度が減少した。溶液の拡散を考慮し、遅延時間の上限を 90000  $\mu\text{s}$  程度としたが依然として p-BT の蛍光強度が減少していた。詳細は当日に議論する。

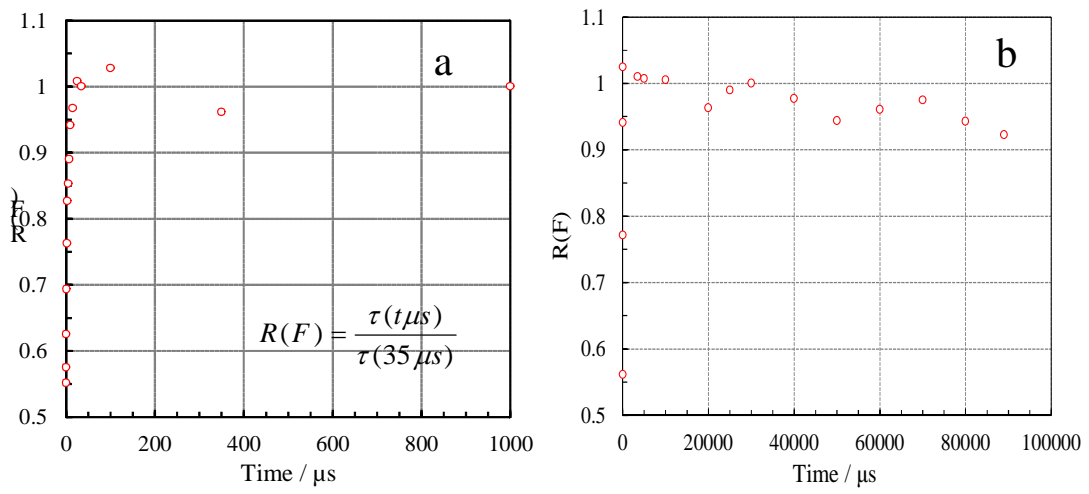


Figure.1 a,b BT のヘキサン溶液中における p-BT の蛍光強度の遅延時間依存性

- [1] K. Uchida, E. Tsuchida, Y. Aoi, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1999, **28**, 63-64  
 [2] R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, **84**, 1336-1338

# 統計リウビル方程式を用いた光化学反応に対する磁場効果の時間変化の解析

矢後 友暁

Theoretical analysis on time dependence of magnetic field effects on photochemical reactions with stochastic Liouville equation

**Abstract :** In the Pedersen-Freed type SLE analysis, differential equations are solved by the Laplace and the inverse Laplace transformations using the final value theorem. Here we report the simulation of the magnetic field effects on the photochemical reactions by using the Miller and Guy method instead of the final value theorem to solve the SLE. This allows one to simulate the time evolution of the magnetic field effects on the photochemical reactions in condensed phase using the SLE.

**Keywords :** Stochastic Liouville Equation; Photochemical Reactions; Magnetic Field Effect

[序]溶液中においては、光化学反応に対する磁場効果 (MFE) の大きさはラジカルの拡散過程に強く依存する。我々は、MFE を観測し、光化学反応によって生じたラジカルがどのようなナノ環境場におかれているかを評価してきた。このような研究には、MFE を詳細に解析することが必須であり、我々は Pedersen-Freed 型の stochastic Liouville equation (SLE) [1]を用いて解析を行ってきた。しかし、この解析方法では MFE の時間変化を解析することは困難であった。そこで、本研究では Pedersen-Freed 型の SLE を改良し、MFE の時間変化の解析を行った。

[結果と考察] MFE の時間変化のシミュレーションは、通常の SLE 解析とほぼ同じ手順で行った。改良点は、逆ラプラス変換を Miller と Guy の方法 [2] により行うことである。SLE 計算には、ラジカル対が球内に閉じ込められており、ある確率で散逸するというケージモデルを用いた。

図 1 にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) ミセル水溶液中での励起三重項状態のキサントン (XO) のキサントン(XH<sub>2</sub>)からの水素引き抜き反応に対する MFE を示す。MFE は、散逸ラジカルであるキサントンケチルラジカルの過渡吸収信号より評価した。図 1a に、相対散逸ラジカル収量 ( $R(B)$ ) の磁場依存性、図 1b に 4 T での  $R(B)$  の時間変化を示す。ここで実験結果は黒丸、SLE を用いて得られた計算結果は、実線 (ケージ半径 1.8 nm) および点線 (ケージ半径 2.3 nm) で示してある。磁場依存性のシミュレーション (図 1a) はどちらのケージ半径の場合も実験結果を再現した。このことは、磁場依存性のシミュレーションのみではケージ半径を正確に決定できないことを意味している。しかし、ケージ半径が異なるシミュレーションは異なる MFE の時間変化を与えた (図 2b)。これらのことから、MFE の時間変化をシミュレーションすることにより、より詳細に反応環境場を評価できることが明らかになった。

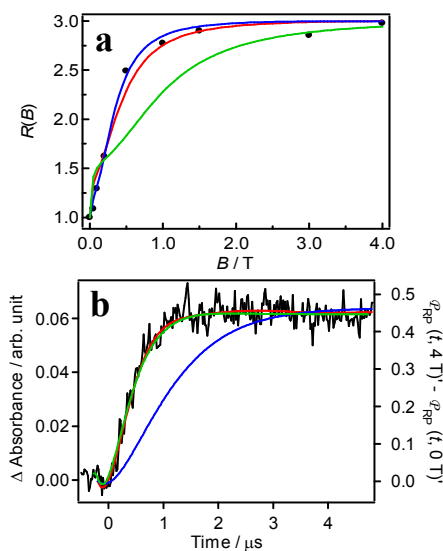


図 1: SDS 水溶液中、XO-XH<sub>2</sub>系で観測される磁場効果 (a) と 4 T での磁場効果の時間変化 (b)。黒丸は実験結果。赤線 (半径 1.7 nm, 30 cP)、青線 (半径 2.5 nm, 30 cP)、緑線 (半径 1.7 nm, 10 cP) はシミュレーション。

[1] Pedersen J. B.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 2746-2762.

[2] Miller, M. K.; Guy Jr., W. T. *SIAM J. Numer. Anal.* **1966**, *3*, 624-635.