

平成 27 年度
若狭研究室 夏の研究会
[第 25 回]

2015 年 9 月 26 日・27 日
長野県 リゾートホテル蓼科

参加者

若狭研 OB, ゲスト

坂口 喜生

前山 智明

岩見 法之

浜崎 亜富

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

村田 龍太郎 (D3)

貝瀬 真菜 (M2)

高篠 鮎人 (M2)

江頭 友衣 (M1)

熊谷 滯 (M1)

高橋 伶奈 (M1)

武田 知也 (B4)

前田 隆宏 (B4)

水野 智久 (B4)

吉田 朋美 (B4)

発表プログラム

- 1, イオン液体中での磁場効果の観測
武田 知也
- 2, 光学的手法によるゲルマノンの新規発生法の開発
前田 隆宏
- 3, 時間分解ファラデー回転測定による, ベンゾフェノンの
励起三重項状態の観測
水野 智久
- 4, シングレットフィッション材料の光物性
吉田 朋美
- 5, 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
- 6, 芳香族チオケトンを利用した新規シングレットフィッション材料の探索
熊谷 滯
- 7, 三重項増感によるゲルミレンの発生と解明
高橋 伶奈
- 8, シングレットフィッションに対する高磁場効果
貝瀬 眞菜
- 9, ラジカルの発光を用いた磁場効果測定
高篠 鮎人
- 10, 増感剤を連結させたジアリールエテン類の光物性の研究
村田 龍太郎
- 11, キサントン時間分解ファラデー回転測定の再検討
矢後 友暁

イオン液体中での磁場効果の観測

B4 武田知也

【序論】

イオン液体とは、融点が低く室温で液体である塩のことを言う。初めに合成されたイオン液体は空気中の水に不安定であり扱いにくかったが、1990年代に空気に安定なイオン液体が開発され研究が急速に進んだ。イオン液体は主に高い熱安定性や蒸気圧がほぼないという性質を持ち、様々な場面で利用されている。その高いデザイン性からイオン液体ごとの性質も多種多様で、それぞれの用途に応じたイオン液体を開発することが可能である。また、イオン液体はナノスケールの局所構造を持つことが報告されている。

ラジカル対に磁場が作用するとスピンの変換速度が変化するため、ラジカルの収量の増減し磁場効果を観測できる。イオン液体中での磁場効果の観測により、イオン液体のナノスケールの局所構造を調べることができる。

当研究室では、すでに *N,N,N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TMPA TFSA)と *N,N,N*-トリメチル-*N*-オクチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TMOA TFSA)のアルキル鎖の長さを変えた2種類のイオン液体中で、ベンゾフェノン(BP)とトリエチレンジアミン(DABCO)の光電子移動反応における磁場効果を観測した。

そこで本研究の目的はイオン液体の種類を変え実験し、前述の実験結果と比較することである。

【実験】

イオン液体 *N,N,N*-トリブチル-*N*-ヘキシルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TBHA TFSA)を合成し、ヘキサン、イオン交換水で30回洗浄した後、16時間真空(4×10^{-4} Torr)乾燥した。このTBHA TFSAのUV-visスペクトルを測定した。また、BP(10 mM)/DABCO(100 mM)のTBHA TFSA溶液を調整し過渡吸収測定を行った。励起光にはNd:YAGレーザーの第三波長(355 nm)を用い、プローブ光にはXeフラッシュランプを使用した。また、磁場は電磁石を用いて0~1.7 Tまで変化させ測定を行った。

【結果と考察】

図1にTBHA TFSAのUV-visスペクトルを示した。TBHA TFSAは355 nmに全く吸収を持っておらず光励起を阻害することがない。しかし、250 nm以下の領域に吸収があることから、取り除けていない不純物が多少あることがわかる。BP/DABCOのTBHA TFSA溶液のスペクトルの355 nm付近の吸収はBPによるもので、今回励起光に用いた波長である。

図2にBP/DABCOのTBHA TFSA溶液の過渡吸収スペクトルを示す。530 nmのピークはBPのT-Tによる吸収で、600-750 nmの広い吸収はBPアニオンラジカルによるものと予想できる。

図3,4にBP/DABCOのTBHA TFSA溶液の減衰曲線を示す。磁場効果が表れていることがわかり、それぞれのグラフの変化の違いが見て取れる。

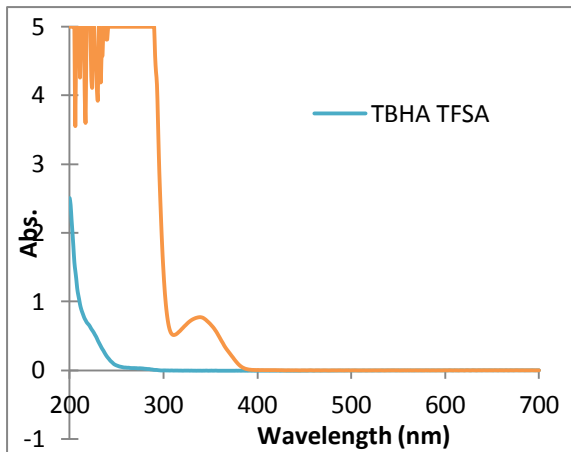


図1 TBHA TFSA と BP(10 mM)/DABCO(100 mM)の TBHA TFSA 溶液の UV-VIS スペクトル

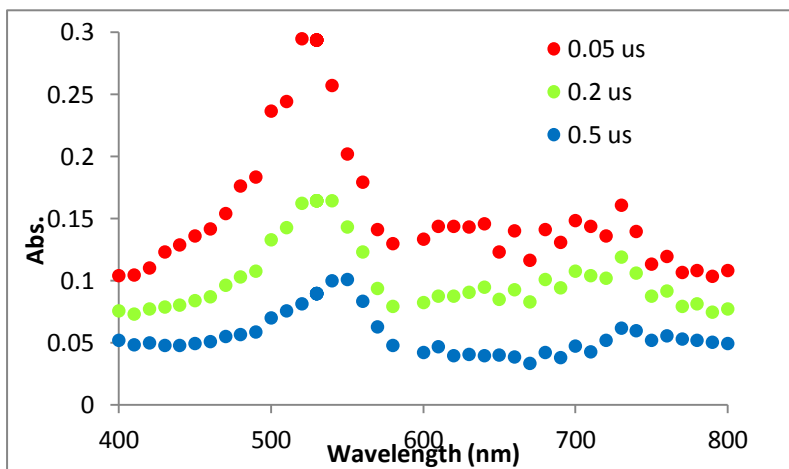


図2 BP(10 mM)/DABCO(100 mM)の TBHA TFSA 溶液の 過渡吸収スペクトル

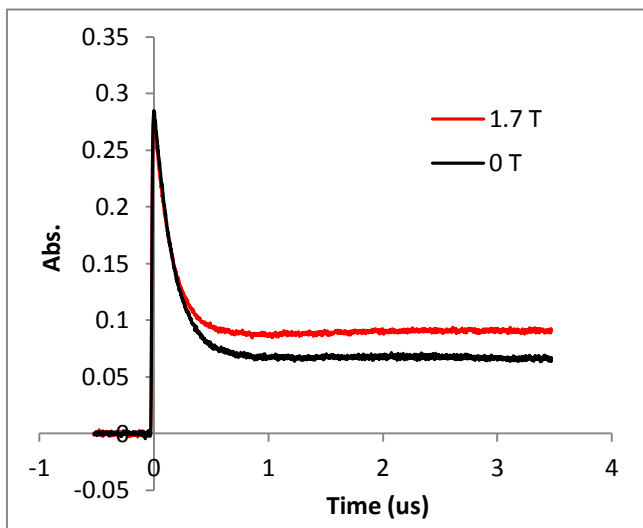


図3 BP(10 mM)/DABCO(100 mM)の TBHA TFSA 溶液の 530 nm での減衰曲線

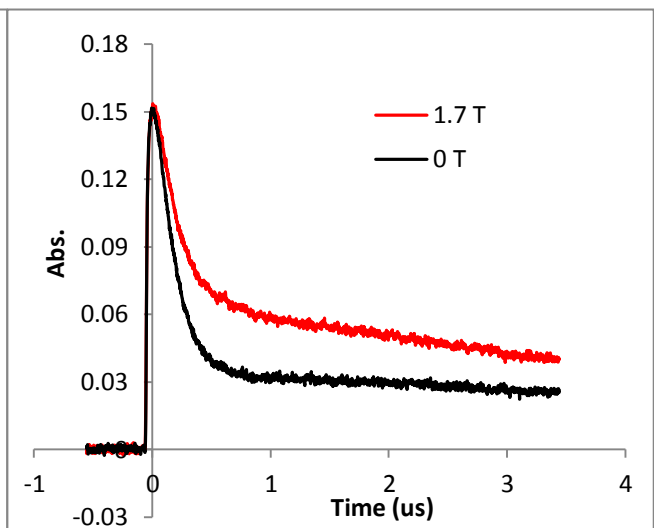


図4 BP(10 mM)/DABCO(100 mM)の TBHA TFSA 溶液の 690 nm での減衰曲線

今後の予定

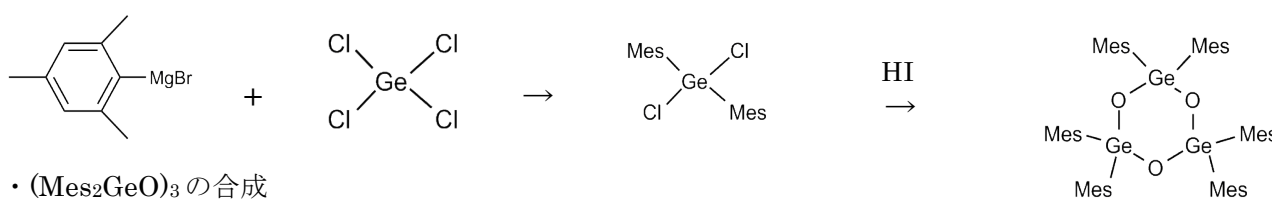
1. 再度条件をそろえて過渡吸収測定を行う。
2. 磁場効果の磁場依存性を調べる。

光学的手法によるゲルマノンの新規発生法の開発

序論

光学的手法によるゲルマノンの新規発生法の開発を行う。近畿大学の松尾らは非常に嵩高い **Eind** 基を開発し、ゲルマノンの合成・単離に成功した。ヘビー級ケトンとして注目されているこのゲルマノンは電荷が大きく分離しており、通常のケトンと同様の反応性を示す一方、ケトンとは通常反応しない分子との反応を示すことが見出されている。このようなことから、ゲルマノンの性質を詳細に調べることは新しい化学反応の開発や機能材料の設計などに活躍すると考えられており、ゲルマノンの合成は意味のあることだといえる。環状ゲルマノキサンの光脱離及びジゲルマノキサンの 2 段階励起などの光学的手法を用いてゲルマノンの新規発生法の開発に挑戦する。

実験



・ $(\text{Mes}_2\text{GeO})_3$ の合成

アリール基としてメシチル基を導入するため、臭化メシチレンから Grignard 試薬を合成し、四塩化ゲルマニウムに Aryl 基を導入した。臭化水素酸を用いて環状ゲルマノキサンを合成する。

・ $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ の過渡吸収測定

ジゲルマノキサンとしてヘキサエチルジゲルマノキサンを用いて過渡吸収測定を行った。

結果と考察

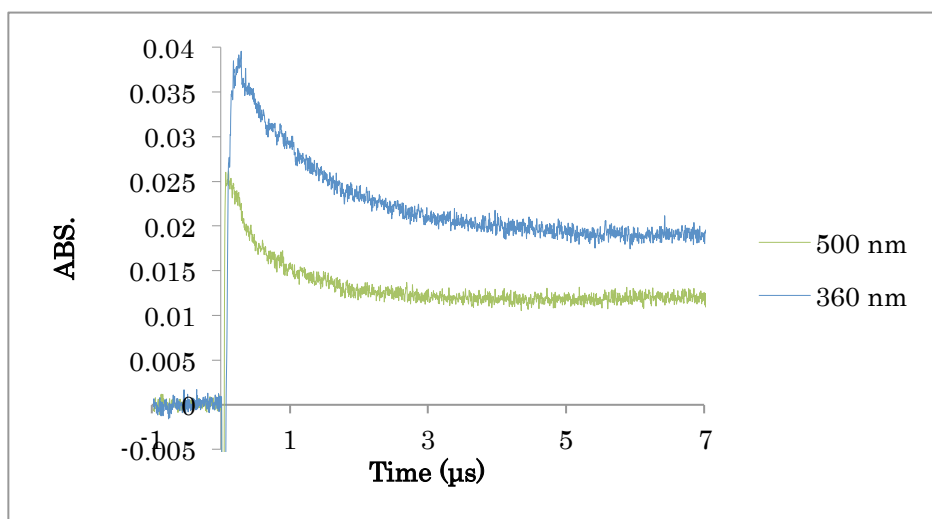


Figure 1 $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{O}$ の減衰曲線

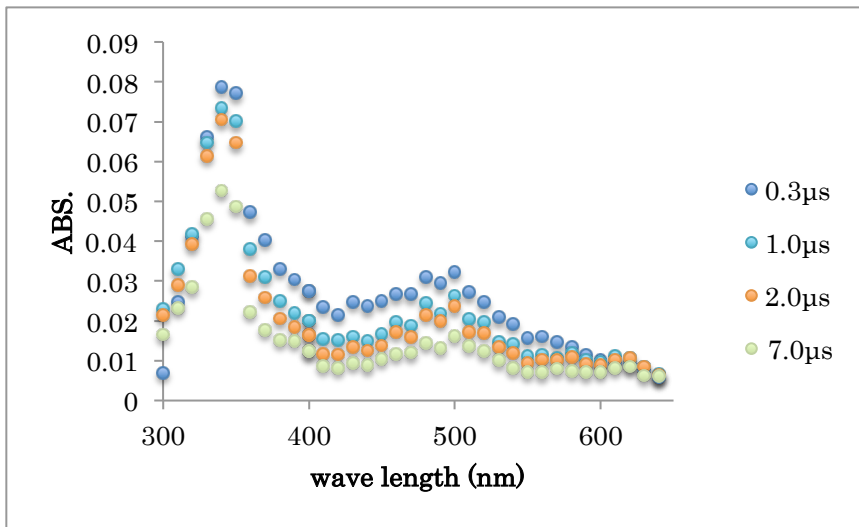


Figure 2 (Et₃Ge)₂O の過渡吸収スペクトル

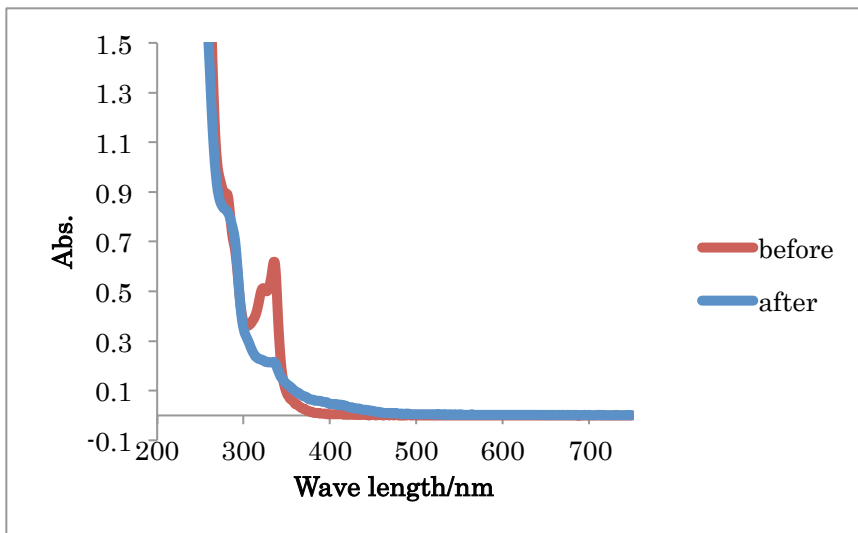


Figure 3 過渡吸収測定前後の UV スペクトル

過渡吸収測定前に UV スペクトル測定で 334 nm 付近に観測されたピークが測定後に消滅していたこと及び減衰曲線にげたがあること、測定後の試料溶液が薄く黄色がかったことから測定中にレーザーによって(Et₃Ge)₂O がなんらかの物質に変化していたことが予想される。

参考文献

永井洋一郎, 吉原丈夫, 中井戸節子, ‘ポリヒドロシランの遊離基的部分塩素化 水素化有機ケイ素化合物を用いる還元反応’, 1969, 27, 852-857,

K. Mochida, C. Yoshizawa, S. Tokura, M. Wakasa, H. Hayasi, *Polyhedron* 1991, 10, 2347-2349.

時間分解ファラデー回転測定による、ベンゾフェノンの励起三重項状態の観測

B4 水野 智久

【序論】ファラデー回転とは、磁気光学効果の一つで、磁場に平行な直線偏光を物質に透過させたとき、偏光面が回転する現象のことである。このファラデー回転の測定により得られる信号は、磁気円二色性と相関があり¹⁾、試料の電子構造に敏感である。そのため、ファラデー回転または磁気円二色性の測定から、通常の過渡吸収測定法では観測できない物質の小さな電子構造を議論することができる。現在は、時間分解磁気円二色性の測定に関する研究は少なからず行われているが²⁾、時間分解ファラデー回転の測定に関する研究はほとんど報告されていない。そこで本研究では、時間分解ファラデー回転測定装置を用いて、溶液中でのベンゾフェノンの励起三重項状態を観測した。

【実験】図1には、ファラデー回転測定の際の装置の概略図を示してある。励起光にはNd:YAG laserの3倍高調波(355 nm)、モニター光にはHe-Ne laser(543.5 nm,直線偏光)を用いた。ファラデー回転測定の際には、モニター光の進行方向と外部磁場の方向は平行(ファラデー配置)とし、二つの偏光子(polarizer と analyzer)を透過する光の偏光方向は直交する(クロスニコルの配置)ように偏光子の角度を調整した。偏光面が試料を透過中に回転しない場合、polarizer 透過後のモニター光は、analyzer を透過できないため、photomultiplier で光は検出されない。Sample 透過中に偏光面が回転すると、一部の光が analyzer を透過できるようになり、モニター光が検出される。

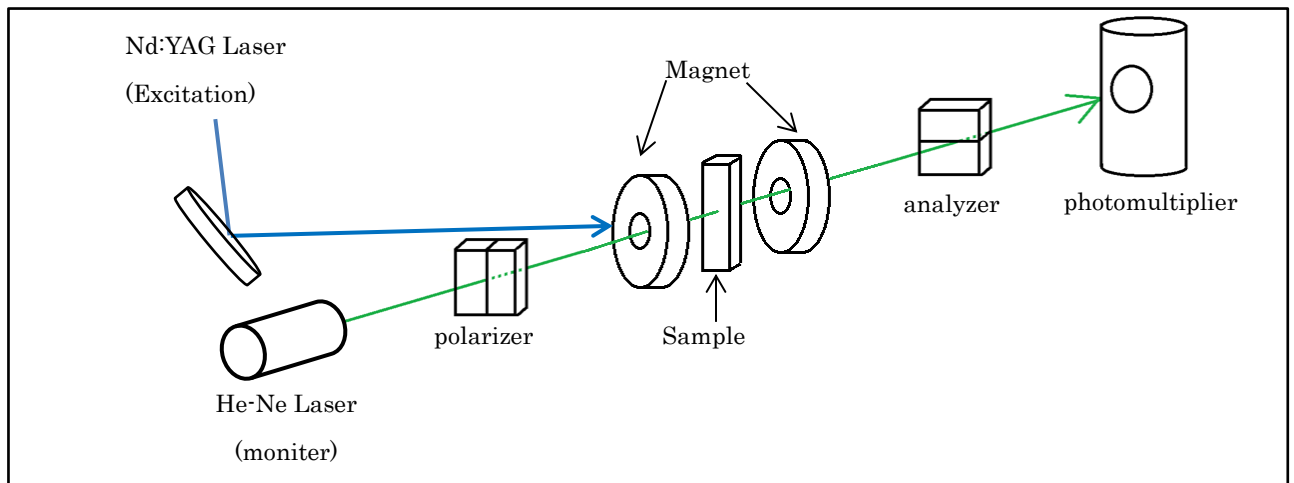


図1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

測定は、ベンゾフェノン(10 mM)を含む2-プロパノール溶液をフローさせながら行った。この反応系では、主に光励起によって生じるベンゾフェノンの三重項状態、および溶媒の水素を引き抜くことで生じるベンゾフェノンのケチルラジカルが観測される。図1の装置で時間分解ファラデー回転測定と過渡吸収測定を行い、両者を比較した。考察のため、磁場を印加した場合としない場合(図2,図3)と、Magnetを回転させ、モニター光と外部磁場の方向を直行(フォークト配置)させた場合の測定も行った(図4)。

【結果と考察】図2に高磁場下(8500 G)で測定したファラデー回転信号の時間変化(赤)を示し、比較のため、透過率で表されている過渡吸収信号の時間変化(青)も示した。図3には0磁場下で測定したファラデー回転信号の時間変化(赤)を示し、比較のために、透過率で表されている過渡吸収信号の時間変化(青)も

示した。図4では、図1の Magnet を回転させ、外部磁場をモニター光に対して直行させ、図2と同様の測定を行い比較したデータを示した。(比較のために、図2、図3、図4では、ファラデー回転信号の強度に数字をかけることで、励起光照射前の透過率の値を合わせている。)

図2に見られるように、高磁場下でのファラデー回転信号の時間変化が、過渡吸収信号の時間変化と異なっている。特に見かけ上の吸光度が上昇していることが分かった。図3、図4より、0磁場下である場合モニター光と外部磁場の方向を直行している場合、見かけ上の吸光度の上昇が起こっていないことが分かる。このことから、見かけ上の吸光度の上昇は、ファラデー回転の影響によって引き起こされたと考えられる。

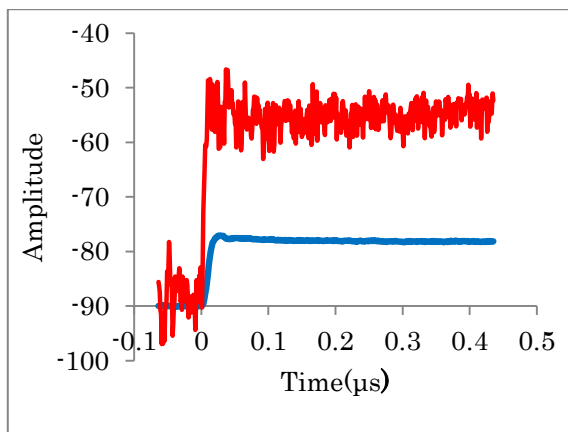


図2 外部磁場 8500 G、波長 543.5 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤)と過渡吸収信号(青)の時間変化。過渡吸収のデータは透過率で示している。

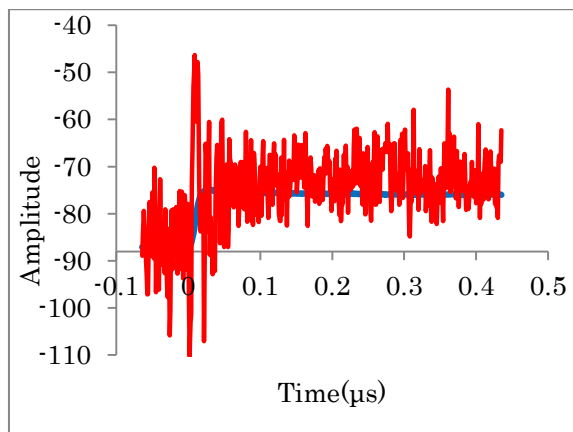


図3 外部磁場 0 G、波長 543.5 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤)と過渡吸収信号(青)の時間変化。過渡吸収のデータは透過率で示している。

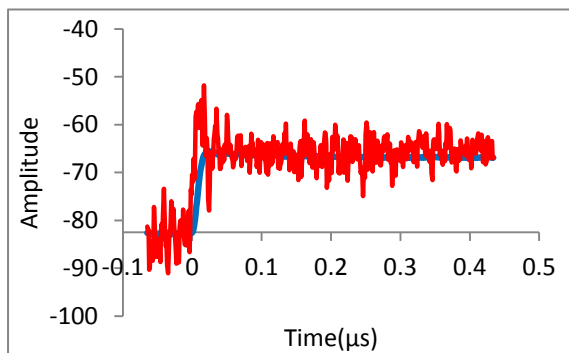


図4 フォークト配置、外部磁場 9200 G、波長 543.5 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤)と過渡吸収信号(青)の時間変化。過渡吸収のデータは透過率で示している

参考文献

- 1)佐藤勝昭 著, “現代人の物理 1 光と磁気 改訂版”, 朝倉書店(2001), p.8,16.
- 2)Chen.E.,Goldbeck R.A.,Kliger,D.S.,Xie X.,Dunn R.C.,and Simon J.D. “Nanosecond Time-Resolved Polarization Spectroscopies:Tools for Protein Reaction Mechanism” ,*Methods* 2010,52,3-11.

【序論】

シングレットフィッション (SF) とは、励起一重項状態の発色団が別の基底状態の発色団にエネルギーを分け与えて、両方が励起三重項状態に変換する現象で、主に有機分子で見られる。この現象は、1965年にアントラセン結晶の光物理を説明するのに提唱されて以降、1969年には磁場効果によって証明され、また SF とは逆の現象であるトリプレットフュージョンと共に関連の研究が 1970年代半ばまでにまとめられた¹⁾。その後、太陽電池の効率化への期待から再びこの研究が盛んに行われており²⁾、新しい SF 材料の発見の為にいまだ不明瞭な反応機構の解明が必要とされている。

これまでの SF 材料である 1,6-diphenylhexatriene (DPH) を用いた研究で、SF の特に高磁場での磁場効果の出現について、結晶の晶系が関係することが示唆された。本会では同じく SF を起こすとされる、1,3-diphenylisobenzofuran (DPBF) を用いて、晶系 α 、 β の再結晶による分離の模索と得た固体について調べた光物性についてここまでの結果と考察を述べる。

【実験】

DPBF (Aldrich) を、約 80 °C のアセトニトリル (脱水、30 分 Ar バブリング) にほぼ飽和になるように Ar 雰囲気下で溶解し、吸引して真空状態を作ることで不活性状態を保ちつつ結晶を析出させた。析出した固体を吸引濾過してデシケータに一晩放置した。その固体を用いて、40 μ M のエタノール溶液を調整し、その後の測定で UV スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率を得た。また、瓶だし DPBF の蛍光スペクトル測定を行い、得た固体のものと比較した。

【結果と考察】

再結晶によって得た DPBF は、予想 (α は橙黄色のブロック状の結晶) と反して黄色粉末であった。瓶だし DPBF との蛍光スペクトルがほぼ一致したことから、今回の再結晶から α の分離はできなかったと考えられる。今後グローブボックスを用いてより厳密な不活性状態をつくり、また、光に敏感なので遮光に注意するなど改善された方法で再結晶を行う必要がある。蛍光量子収率について、エタノール溶液が 0.83、固体が 0.17 であったが、これは溶液より固体の方が距離の関係から分子間相互作用が強くより SF が起きやすいことが理由だと考えられる。

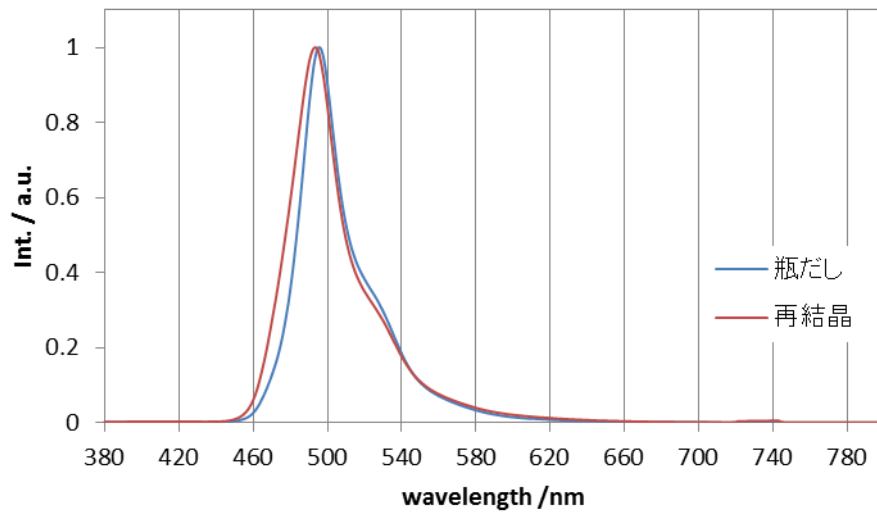


Fig. 1 瓶だしおよびアセトニトリル再結晶の粉末 DPBF の蛍光スペクトル.

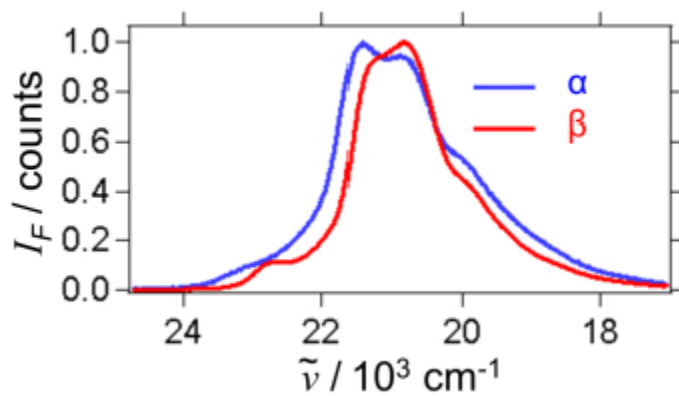


Fig. 2 再結晶で得たバルク結晶の蛍光スペクトル²⁾. α はアセトニトリル (脱水)、 β はジクロロメタン (脱水) を溶媒とした.

1) Chem. Rev. **2010**, *110*, 6893

2) J. Phys. Chem. C **2014**, *118*, 12121-12132 S6

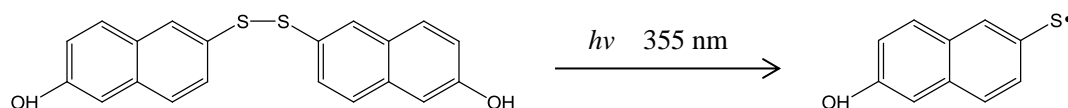
ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィドの光化学

M1 江頭友衣

【序論】

励起状態にある分子や不対電子を持つラジカルは非常に反応性に富む反応中間体ととらえることが出来る。これらを光励起させると励起状態は高励起状態に、ラジカルは励起ラジカルになる。高励起状態は直ちに内部変換してしまうため性質を測定することは困難であるが励起ラジカルは種類によってはナノ秒過渡吸収測定で反応性を観測する事が可能である。実際にベンゾフェノンやキサントンによって二段階過渡吸収測定を行った報告がある。その報告では光励起によって発生させたケチルラジカルをさらに光励起し、励起ケチルラジカルの反応性について実験を行っていた。

前述の研究では不対電子を持ちラジカル性を持った酸素($\text{-O}\cdot$)が反応の要となっていた。そこで本研究では酸素と同族である硫黄がラジカルとなったチイルラジカル($\text{S}\cdot$)について二段階過渡吸収測定を行い励起チイルラジカル反応性について調べていく。なお、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)を用い、これは 355 nm の光照射によってジスルフィド結合が開裂し 6-ヒドロキシナフタレン-2-チオラジカルが生成することが報告されている[1]。



ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィド
(HNDS)

6-ヒドロキシナフタレン-2-チオラジカル
(OH-Paph-S•)

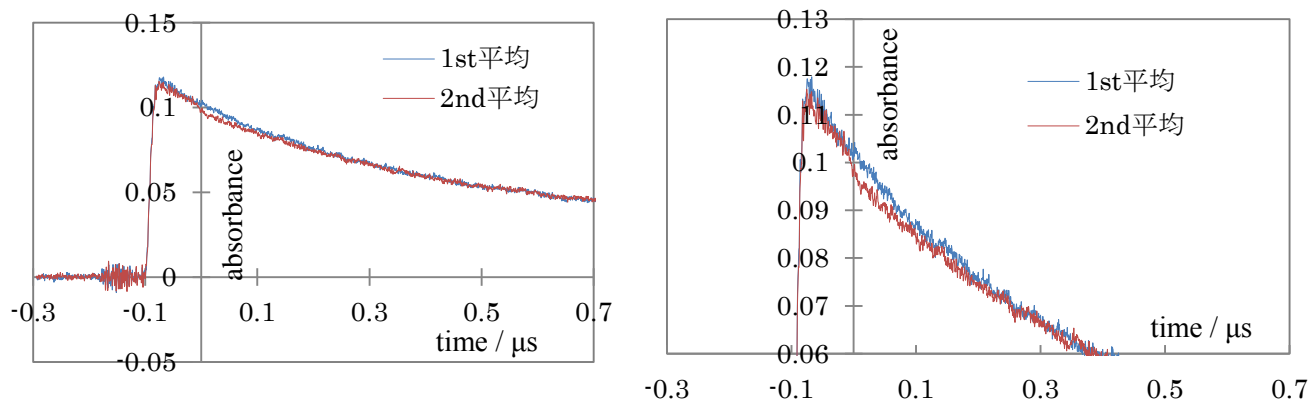
【実験】

HNDS の THF 溶液に反応物質としてスチレンを加えた(HNDS:0.49 mM, スチレン:2.0 M)。フロー装置を用いて二段階ナノ秒過渡吸収測定を行った。1 段階目の励起光は Nd:YAG レーザーの第三高調波, 2 段階目は第二高調波を用いた。プローブ光はキセノンフラッシュランプを用いた。HNDS の吸収ピークである 420 nm, 540 nm, 700 nm において一段階と二段階の減衰の様子を 1 セットとし合計 10 セット観測を行い, 平均を求めた(実際の測定では 540 nm は 2 段階目の励起光に近い 510 nm 観測を行った)。

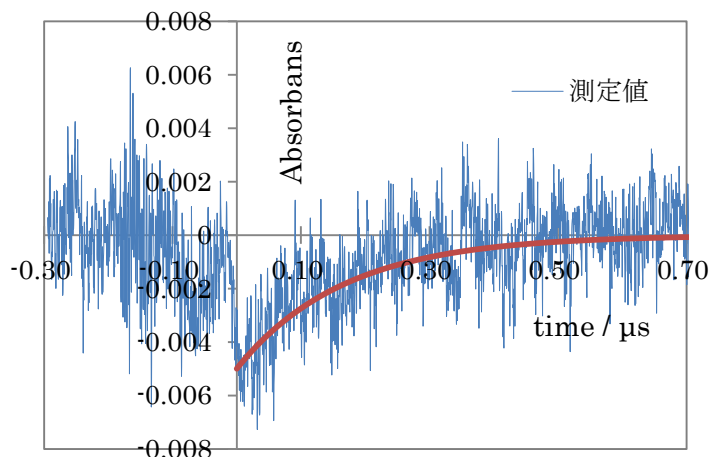
【結果と考察】

510 nm において減衰曲線のクエンチングを観測することができた。一段階励起と二段階励起の減衰曲線の差をとってクエンチングによる吸光度の減少をグラフにすると, そのグ

ラフも減衰しているように見えた。このグラフに対しフィッティングを行うと $y = -0.005 \exp 6x$ となった。



1) スチレン存在下での一段階励起と二段階励起の減衰の10回平均比較 (510 nm)



2) (二段階励起)-(一段階励起)の10回平均 (510 nm) フィッティング : $y = -0.005 \exp 6x$

励起 OH-Paph-S \cdot とスチレンの反応によって生成する反応物が基底状態のそれと反応したときに生成する反応物と同様であるのならばグラフは x 軸に平行なグラフになると予想できる。しかし実際には減衰曲線が得られた。これは励起状態の OH-Paph-S \cdot は基底状態の時とは異なった反応を行い、後に基底状態の OH-Paph-S \cdot へと回復していると考えられる。

この反応によって生成される物質が何であるのか、また HNDS の3つの吸収ピークはすべてラジカル由来であると報告があるにもかかわらず 510 nm 以外では吸光度の変化が起きない原因を解明することが今後の課題となる。

[1] Y. Yoshikawa, A. Watanabe, O. Ito, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1995, 89, 209-214

芳香族チオケトンを利用した新規シングレットフィッション材料の探索

M1 熊谷 滯

序論

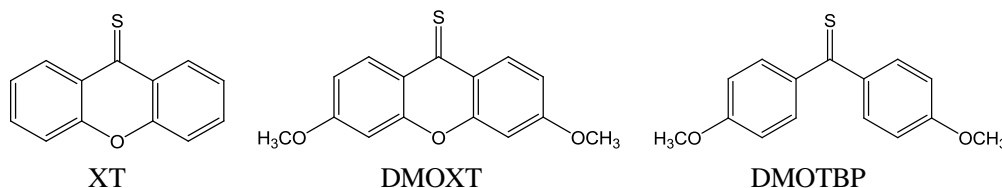
シングレットフィッションは励起一重項状態と基底一重項状態から2つの励起三重項状態が生じる現象で、寿命の長い三重項励起状態を効率よく生成することができることから、シングレットフィッションを起こす化合物は新たなエネルギー資材として注目されている。しかし、現在発見されている、そのような性質を持つ化合物は多くはない。

チオカルボニル化合物は、カルボニル上の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物であり、芳香族チオケトンには第二励起一重項状態(S_2)から発光が見られることや常温で燐光を観測できることなど、特異な性質を持つことが知られている。芳香族チオケトンは硫黄原子の重原子効果によりスピンの反転が起こりやすく、芳香族ケトンと比較して、より三重項励起状態が生成しやすい。したがってシングレットフィッションが起こりうる。本研究では芳香族チオケトンからシングレットフィッションを起こす化合物を見つけ出すことを目的とする。

実験

① 芳香族チオケトンの合成

各芳香族ケトン(キサントン, 4, 4'-ジメトキシキサントン, 4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン)に対してアセトニトリル中で炭酸水素ナトリウム6.4当量と五硫化ニリン1.6当量を作用させ、各芳香族チオケトン(キサントチオン(XT), 4, 4'-ジメトキシキサントチオン(DMOXT), 4, 4'-ジメトキシチオベンゾフェノン(DMOTBP))を得た。



② 紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルの測定

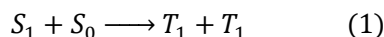
合成した芳香族チオケトンについてエタノール溶液中で紫外可視吸収スペクトルと発光スペクトルを測定した。また、それぞれ固体の発光スペクトルを測定した。

結果と考察

XT, DMOXTは合成後再結晶を行い、GC-MSを用いて純粋なものであることを確認した。DMOTBPは再結晶を行ったが、原料である4, 4'-ジメトキシチオベンゾフェノンが取り除けなかったため、そのまま用いた。DMOTBPは固体で安定だが、溶液中では酸素により分解して4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンが生成してしまうことが確認できた。

XTは濃緑色の単斜晶、DMOXTは橙色の斜方晶、DMOTBPは青色の単斜晶であった。

シングレットフィッションは(1)式のように生じる。



従って、一重項励起状態のエネルギーが三重項励起状態のエネルギーの2倍となる場合に起こりうる。

以下に測定で得られた各芳香族チオケトンの紫外可視吸収スペクトルと燐光スペクトルを示す。

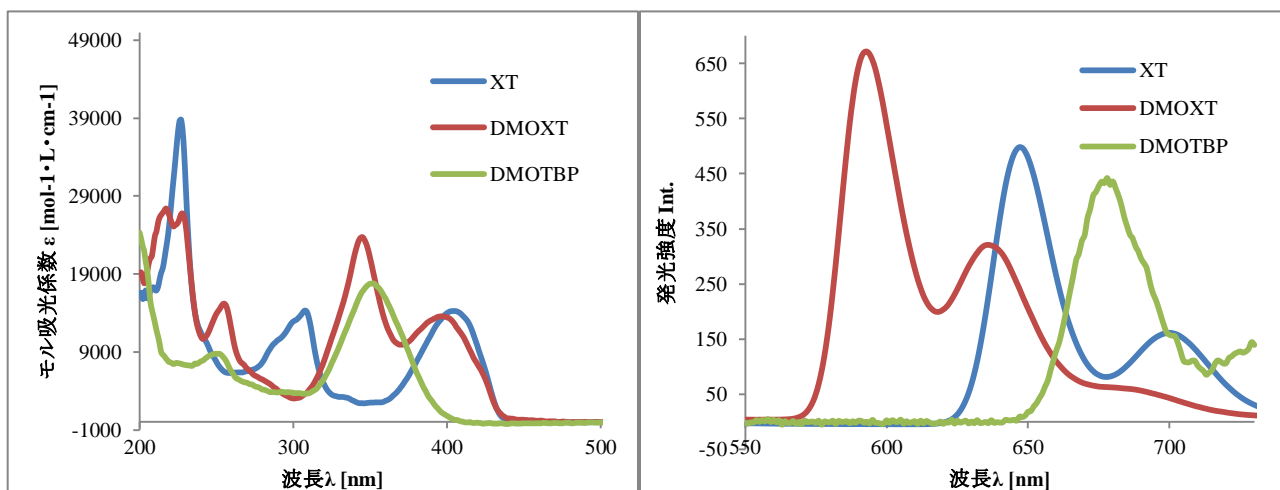


図1) 芳香族チオケトン(エタノール溶液)の紫外可視吸収スペクトル(左, 室温)と発光スペクトル(右, 77 K)

紫外可視吸収スペクトルから一重項励起状態(S_1 , S_2 , S_3)のエネルギー, 発光スペクトルから三重項励起状態(T_1)のエネルギーを推測すると, 表1のようになった.

表1) 芳香族チオケトンの一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー(eV)

	S_1	S_2	S_3	T_1
XT	2.8	3.6	-	2.2
DMOXT	2.8	3.2	4.3	2.0
DMOTBP	3.0	4.1	-	1.9

表1より, (1)式を満たし得るのは DMOXT の第3一重項励起状態 S_3 と DMOTBP の第2一重項励起状態 S_2 である.

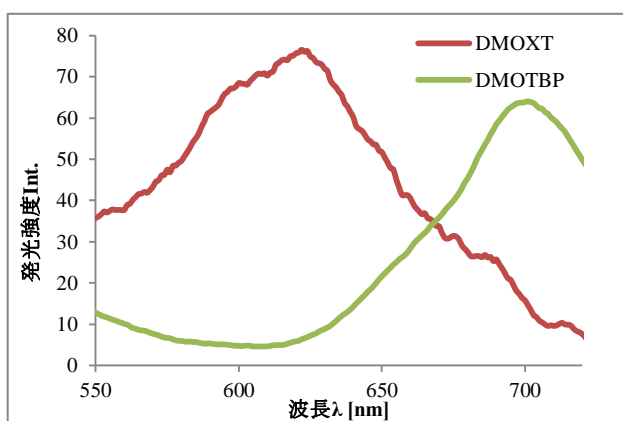


図2) DMOXT, DMOTBP(粉末, 室温)の発光スペクトル

室温で DMOXT と DMOTBP(粉末)の発光スペクトルを測定すると, 微弱ではあるが発光と考えられる発光が見られた.

これらの粉末に磁場をかけることで発光強度に変化が見られればシングレットフィッションの有無を確認できる.

今後の予定

- 微弱な発光の変化を観測できる光学系の設計
- Deep UV ランプを用いた, 低磁場中での発光強度変化の観測

三重項増感によるゲルミレンの発生と説明

M1 高橋伶奈

【序論】

炭素(C)よりも下のケイ素(Si), ゲルマニウム(Ge), スズ(Sn), 鉛(Pb)は高周期 14 族元素と呼ばれ, 炭素の同族元素であるため化学的性質が似ていると予想されるが, それぞれ異なった性質をもち, 現在も盛んに研究が行われている. カルベンのゲルマニウム類縁体であるゲルミレンには, 一重項と三重項の 2 種類のスピン状態があるとされ, 三重項状態の化合物はラジカル的な反応性をもつため, このような 14 族元素の triplet の単離は非常に意義のある課題とされている.

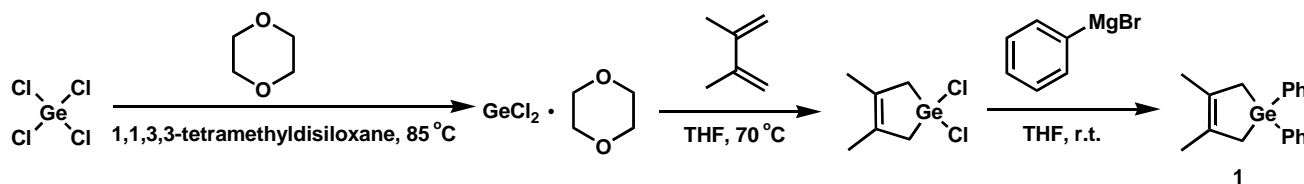
そこで今回, 3,4-dimethyl-1,1-diphenylgermacyclopent-3-ene(**1**)を出発物質とし, Xanthone を三重項増感剤として用いることで, 初めての三重項増感による三重項感応性化学種ゲルミレン(Ph_2Ge)の発生と観測を行うことを目的とし, 実験を行った.



【実験】

①合成

Ph_2Ge の前駆体である 3,4-dimethyl-1,1-diphenylgermacyclopent-3-ene(**1**)を Scheme 1. の手順で合成した.¹⁾



Scheme 1.

②測定

Nd:YAG レーザーを励起光, キセノンフラッシュランプを検出光としたナノ秒過渡吸収装置を用いて以下の **1** の光反応によって発生する Ph_2Ge の過渡吸収スペクトルを測定した.

1. **1** の過渡吸収スペクトル測定

1 (5 mM) のシクロヘキサン溶液をフロー装置で循環させた.

第四高調波(266 nm)を用い, 積算 20, 連続 20, インターバル 2 で測定を行った.

論文の測定結果に対する再現性を確かめた.¹⁾²⁾

2. 磁場中(0 T と 1.7 T)における **1** の過渡吸収スペクトル測定

1 (5 mM) のシクロヘキサン溶液をフロー装置で循環させた.

第四高調波(266 nm)を用い, 積算 20, 連続 20, インターバル 1 で測定を行った.

磁場の印加に対し, ゲルミレンの発生がどのように変化するかを観測することを目的とした.

3. 三重項増感剤を用いた **1** の過渡吸収スペクトル測定

1 (1 mM) と Xanthone (13 mM) のアセトニトリル溶液を角セルで測定した.

第三高調波(355 nm)を用い, 積算 20, 連続 20, インターバル 2 で測定を行った.

三重項増感剤(Xn)を用いたゲルミレンの発生を試みた.

【結果と考察】

1. 1 の過渡吸収スペクトル測定

500 nm (Ph_2Ge) の吸収は時間経過とともに減少し, 440 nm (tetraphenyldigermene) の吸収は増加している. (Figure.1)

2. 磁場中における 1 の過渡吸収スペクトル測定

磁場の有無では過渡吸収スペクトル, 減衰曲線からゲルミレンの生成に変化はなかった.

3. 三重項増感剤を用いた 1 の過渡吸収スペクトル測定

増感剤(Xn)の濃度の変化から減衰曲線の形が変化するため, 増感剤を用いたゲルミレンの発生が観測された. 1 の濃度の上昇につれ, 吸光度のピークが低下していることから, DMB (2,3-dimethyl-1,3-butadiene) によりクエンチされていることがわかる. (Figure.2,3)

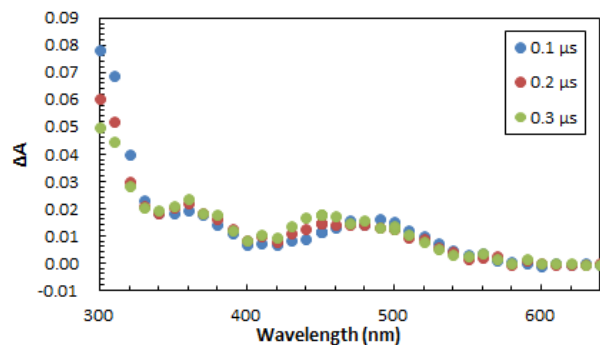


Fig.1 1 の過渡吸収スペクトル

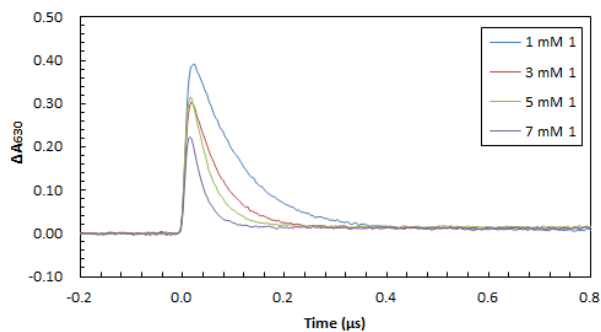


Fig.2 Xn (1, 3, 5, 7 mM)存在下 1 の 630 nm における減衰曲線

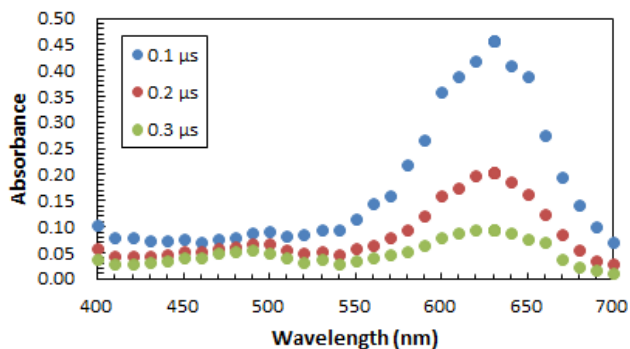


Fig.3 Xn (13 mM)存在下 1(1 mM)の過渡吸収スペクトル

参考文献

- 1) William J. Leigh, Cameron R. Harrington, and Ignacio Vargas-Baca, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 16105-16116.
- 2) William J. Leigh and Cameron R. Harrington, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5084-5096.

シングレットフィッションに対する高磁場効果

M2 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。励起子(光子)を2倍利用することができるので、次世代太陽電池の新しい光電変換過程として注目されている。シングレットフィッションにおいては励起状態のスピ状態が変化するため、反応過程は磁場効果を示す。よって、磁場効果の影響を調べることで、反応過程のメカニズムを解明できると期待できる。最近、シングレットフィッションに対する磁場効果の研究例がいくつか報告されている^[1]。しかし、これまでの報告は、電磁石によって容易に出力できる低磁場領域(<1 T)に限られていた。そこで本研究では、超伝導磁石を用いて高磁場領域のシングレットフィッションに対する磁場効果を観測した。

【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で検出した。

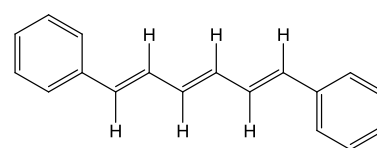


Fig1. Diphenylhexatriene

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。

【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dip(蛍光強度の凹み)が見られた。

(i) 概要

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 $2E(T_1) - E(S_1) \approx 0, < 0$ ^[1]をみたすため、 $S_0 + S_1 \rightarrow (TT)$ という反応を生じる。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。ここでは三重項対の発生を前提として考える。三重項対はお互いのスピ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。三重項対ができた瞬間は、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)とほかのスピ状態とが混合しうる。

(ii) 低磁場領域(<1.5 T)

実験結果を見ると、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、スピ演算子に対する磁場の影響について説明がなされた^[2]。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、三重項対のスピ状態の交わり方が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。

(ii) 高磁場領域(>1.5 T)

高磁場領域(1.5 T以降)で観測されたdip現象については、シミュレーションの結果^(*)、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。このシミュレーションでは、三重項対における一重項状態と三重項状態、五重項状態の交換相互作用 J (Fig4)を導入している。磁場に対するサンプルの角度を変えてもdipの位置が変わらないことから、異方性がないパラメーターである J を考慮することは妥当だと思われる。また、シミュレーションの際、三重項対のホッピング速度が再結合速度より速いと仮定されており、解析結果と実験結果が一致したことから、DPHは

シングレットフィッションが効率よく進行することが示唆された。さらに、DPH の結晶系(単斜晶, 斜方晶)の違いにより, dip 現象の生じ方, つまりシングレットフィッションの起こりやすさが異なる可能性が見出された。詳細は当日解説する。

(*) 新潟大学の生駒先生らとの共同研究による。

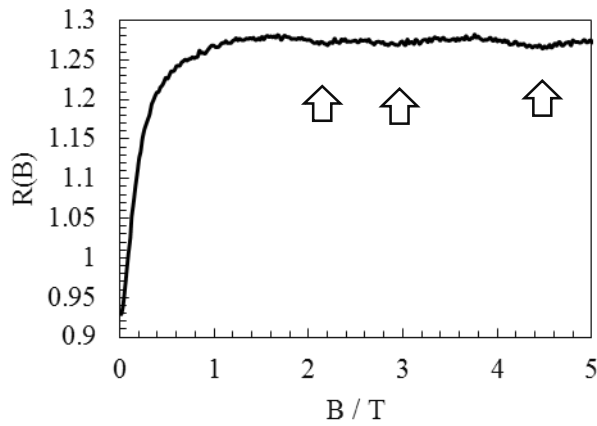


Fig2. DPH における磁場効果 (0 T ~ 5 T)

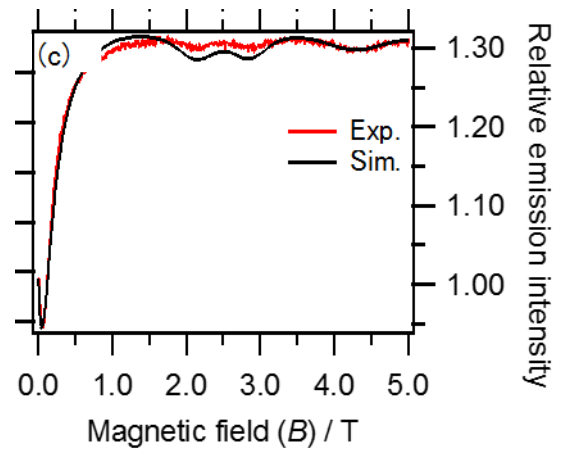


Fig 3. 実験結果とシミュレーション結果の比較

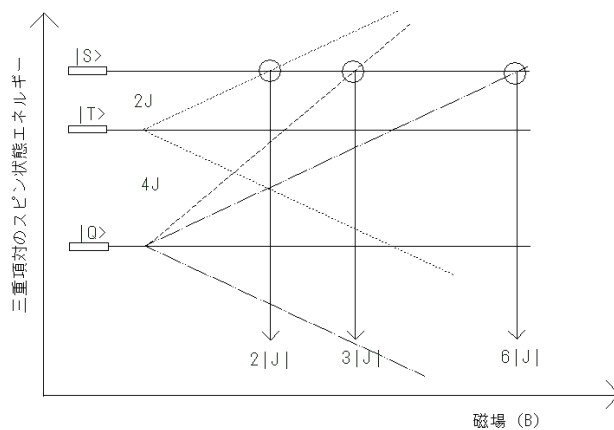


Fig4. 三重項対のエネルギーレベル

- [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

M2 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に変化する現象である。最近、MFE 測定をすることによって、ラジカル周囲のマイクロな反応場の情報が得られることが明らかになった^[1]。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ベンゾフェノンと^[2]、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の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行させる、レーザー二段階励起によるベンゾフェノンケチル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ベンゾフェノンとドデシル硫酸ナトリウムの水素引き抜き反応を用いた^[3]。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 レーザーの第四高調波(266 nm)、二つ目のレーザーは Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。全ての測定について、50 回積算で行い、脱気は N₂ 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】三重項ベンゾフェノンは 530 nm、ベンゾフェノンケチルラジカルは 550 nm に吸収極大を持つことが過渡吸収測定により観測されている。590 nm 付近の発光極大はベンゾフェノンケチルラジカルの発光スペクトルと帰属できる。530 nm 付近に発光極大があるように見えるが、これはラジカルを励起する際に用いた Nd:YAG レーザーによるものだと判断できる。この結果から、Nd:YAG レーザーの影響が 580 nm 付近にまで影響していると考えられるため、発光強度の磁場効果測定は Nd:YAG レーザーの影響を受けないと考えられ、かつ発光強度がある程度観測できる 600 nm で行うことにした。

散逸ラジカル収量の磁場依存性は B T の磁場を印加した際における一段階目のレーザー照射の 2.5 μs 後の吸光度を、0 T における同様の条件で得られた吸光度で割った値であり、発光強度の磁場依存性は B T の磁場を印加した際における一段階目のレーザー照射の 2.5 μs 後の発光強度を、0 T における同様の条件で得られた発光強度で割った値である。2.5 μs 後という時間領域では励起三重項状態のベンゾフェノンが消失しており、ベンゾフェノンケチルラジカルのみが存在していると考え、この時間領域で測定した。ベンゾフェノンケチルを基準として測定結果を比較するために、過渡吸収測定における観測波長は 550

nm, 発光強度測定における観測波長は 600 nm でそれぞれ測定した。

得られた両者の結果を比較することで、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が、過渡吸収測定で得られた結果よりも発光強度測定で得られた結果の方が、エラーバーが大きくなっている。これは、過渡吸収測定では一つのレーザーのみを使っていることに対し、発光強度測定では二つのレーザーを使っているため、レーザー強度の変化の影響を、発光強度測定の方が強く受けるためである。

Fig.1 および Fig.2 は 0 T のときと 1.7 T のときそれぞれにおいて、550 nm における吸光度の変化と、600 nm における発光強度の時間依存性について示したものである。発光強度の時間依存性については、二段階目のレーザー照射のタイミングを変更することで測定した。また、得られた結果からシミュレーションを行い、実験結果と比較して反応ダイナミクスの検討を行った。詳細については当日報告を行う。

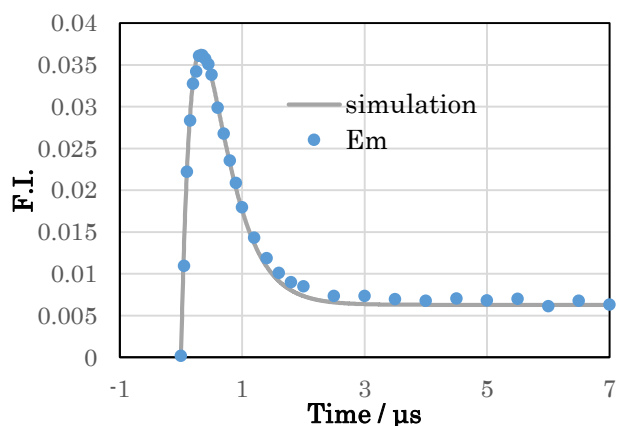


Fig.1 発光強度の時間変化(600 nm,0 T)

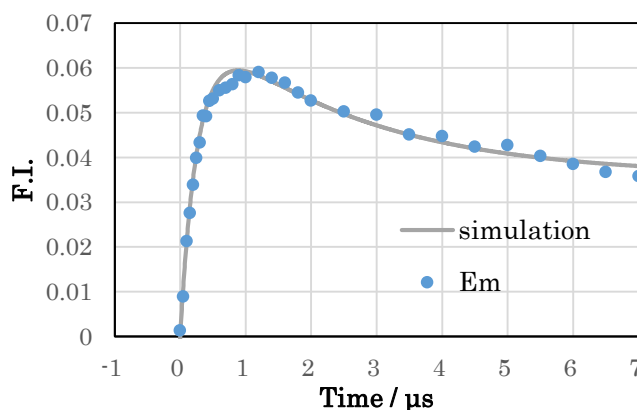
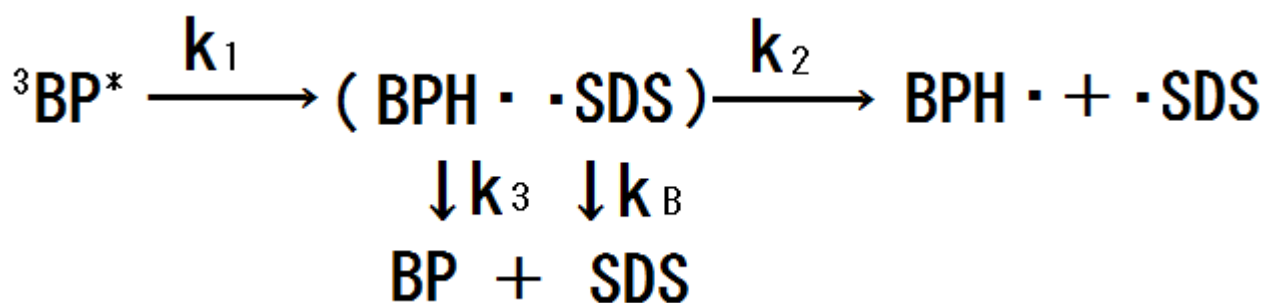


Fig.2 発光強度の時間変化(600 nm,1.7 T)



$$[{}^3\text{BP}^*] = [\text{BP}_0] \exp(-k_1 t)$$

$$\begin{aligned}
 [(\text{BPH} \cdot \cdot \text{SDS})] = & 1/3 k_1 / (k_2 + k_3 - k_1) [\text{BP}_0] \exp(-k_1 t) + \exp(-(k_2 + k_3)t) \\
 & + 2/3 k_1 / (k_2 + k_B - k_1) [\text{BP}_0] \exp(-k_1 t) + \exp(-(k_2 + k_B)t)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{BPH} \cdot] = & 1/3 k_1 k_2 / (k_2 + k_3 - k_1) [\text{BP}_0] (-1/k_1 (\exp(-k_1 t) - 1) + 1/(k_2 + k_3) (\exp(-(k_2 + k_3)t) - 1)) \\
 & + 2/3 k_1 k_2 / (k_2 + k_B - k_1) [\text{BP}_0] (-1/k_1 (\exp(-k_1 t) - 1) + 1/(k_2 + k_B) (\exp(-(k_2 + k_B)t) - 1))
 \end{aligned}$$

[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* **2004**, 108, 8147

[3] Fujiwara, Y. Mukai, M. Tamura, T. Tanimoto, Y. Okazaki, M. *Chem.Phys.Lett* **1993**, 213, 89

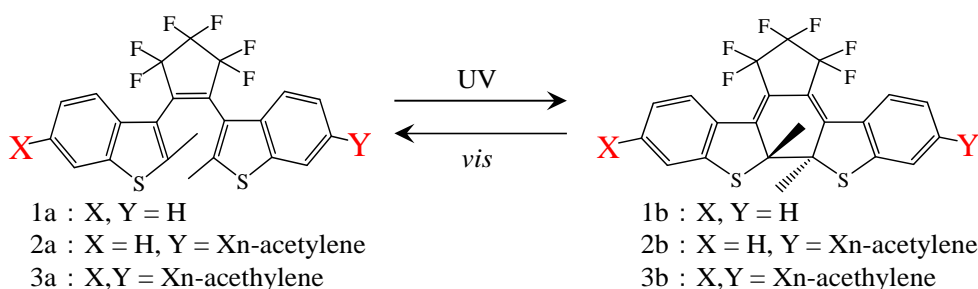
増感剤を連結させたジアリールエテン類の光物性の研究

(埼大院理工)○村田 龍太郎・矢後 友暁・若狭 雅信

Cyclization reaction of 1,2-bis(2-methylbenzo-3-thienyl)perfluorocyclopentene (BT), which was linked with a triplet sensitizer, xanthene-9-one (Xn), were studied by the steady state and nanosecond transient absorption spectroscopy. These molecules were expected to occur to the efficient cyclization reaction though the triplet excited state by intermolecular triplet energy transfer compared with singlet excited state. Phosphorescence spectra (77 K) of BT and Xn moiety suggested that energy transfer certainly could occur by the calculation of triplet excited energy. From transient absorption spectra, energy transfer proceed within 50 ns from Xn to BT and no quench effect by oxygen was observed.

光を利用した化学反応として注目を浴びているフォトクロミック分子は、光照射により分子の可逆的物性変化を引き起こす。中でも、ジアリールエテン類は光に対する耐久性、分子修飾の容易さなどから、分子に種々の機能を持たせた上で、光による機能のスイッチングが可能であり、自由度の大きい機能性分子として研究が進められている。我々は、ジアリールエテン類の 1,2-Bis(2-methyl-3-benzothienyl)perfluorocyclopentene (以下 BT と略する)について、三重項増感剤を用いた光閉環反応を検討したところ、効率のよい反応経路を明らかにした[1]。一般的に増感剤を用いた励起三重項状態の化学種の創製は、接触型エネルギー移動によるものと解釈され、液相中のみ限定される反応という欠点がある。また、BT には無色の開環体に紫外線を照射することで、赤色の閉環体を生じるという特徴がある。分子内エネルギー移動による閉環反応を目標とした分子設計として、色素を連結させたジアリールエテン類の例があるが[2]、色素分子を連結させたことによる分子全体への共役系の伸長に伴い、開環体が有色となってしまう問題がある。そこで本研究では、吸収した光エネルギーを効率よくジアリールエテン類の閉環反応に用いることができるような反応系の検討を行った。三重項エネルギーが高く無色である xanthene-9-one(以下 Xn と略する)を増感剤として選択し、BT に連結した分子を合成した(Scheme.1)。連結分子の特徴として、①分子内三重項エネルギー移動による閉環反応、②結晶フォトクロミズムを示すなど外部環境を選ばない汎用性、③溶液中の反応における酸素消光の影響をほとんど受けない、④分子の共役長の制御による開環体の吸収波長のコントロールを達成したことが挙げられる。

連結化合物は、BT のヨウ化物とアルキン部位を有する Xn 間の菌頭クロスカップリング反応により白色結晶を収率 65 %、72 % で得た(Scheme.1)。合成した分子は、各種分析機器により同定した。Xn から BT への三重項エネルギー移動は、時間分解分光法により観測した。励起光を Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)、第四高調波(266 nm)とした。



Scheme.1

2a の単結晶に 254 nm の紫外線を照射すると、分子の色が無色から青白色へと変化する結晶フォトクロミズムが観測された。また Figure.1 に示した通り、メタノール中では紫外線照射により、無色の **2a** から赤紫色の **2b** へ変化した(極大吸収波長:558 nm)。2a の 350 nm 付近における吸収のピークは、Xn の $n \rightarrow \pi^*$ に由来する吸収帯と考えられる。ナノ秒過渡吸収法から、520 nm に Xn の T-T 吸収が観測され、速度定数 $k_{decay} = 2.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ で減衰した。また、380 nm に **2b** の吸収帯が観測され、生成速度定数 k_{rise} は k_{decay} と一致した(Figure.2)。以上の結果から、Xn の三重項エネルギー移動により、**2a** の閉環反応が進行したことが示された。また、定常照射によっても酸素による消光作用をほとんど受けなかった。

等吸収点を励起波長として **2a** の発光量子収率を測定したところ、ヘキサン中ではほとんど発光を検出できなかったが、メタノール中ではヘキサンと比較して 100 倍程度の発光を観測した。更に、77 K における発光スペクトルの測定から、Xn 部位と BT 部位の三重項エネルギーは、300、225 kJ mol^{-1} 程度と見積もられ、エネルギー移動の進行を裏付ける結果となった。

B3LYP/6-31g(d)により **2a** の開環体の最適化構造を計算したところ、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の存在が確認された。両者のエネルギー差は 1.5 kJ mol^{-1} であった。また、 CDCl_3 中における $^1\text{H-NMR}$ から回転異性体の存在が示唆され、**2a** の反応点炭素のメチル基の水素原子の積分比から、両者の割合はそれぞれ、62 % と 37 % と算出された。

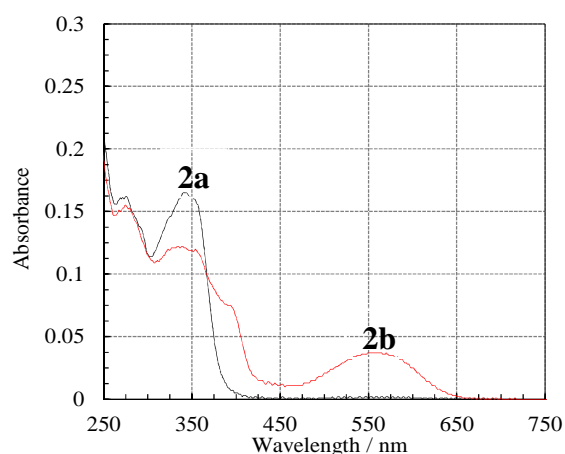


Figure.1 UV-vis spectrum of BT-Xn₂ ($5.75 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) of open form and closed-ring form excited at 254 nm in methanol solution.

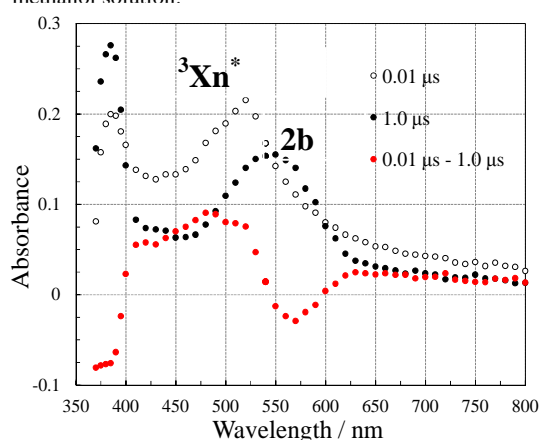
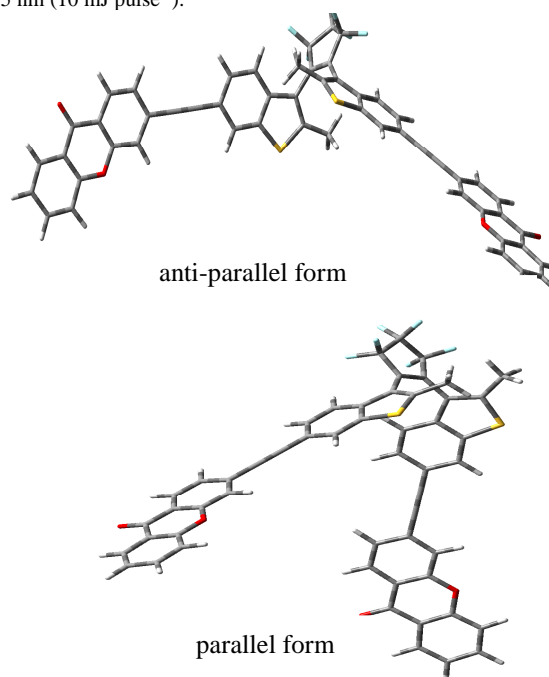


Figure.2 Transient absorption spectra of **2** ($3.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) in tetrahydrofuran solution under Ar atmosphere excited with 355 nm (10 mJ pulse^{-1}).



[1] R. Murata, T. Yago, M. Wakasa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 1336-1338.

[2] T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17145-17154.

キサントンの時間分解ファラデー回転測定の新検討

(埼玉大学院・理工) ○矢後友暁、若狭雅信

Re-Examination of Time-resolved Faraday Rotation Study on Xanthone

(Saitama Univ.) oTomoaki Yago and Masanobu Wakasa

【序】ファラデー回転とは、磁場を印加した場合に試料を透過した光の偏光面が回転する現象である。このファラデー回転信号は磁気円二色性と相関しており、試料の電子構造に鋭敏である。そのため、ファラデー回転および磁気円二色性測定から通常の可視-紫外吸収分光法では観測できない物質の小さな電子構造の相違を議論することができる [1]。しかし、これらの測定における信号強度は小さく、時間分解測定はこれまで限られた研究グループからしか報告されていない[2-5]。我々は、現在ナノ秒時間分解ファラデー回転測定装置の開発を行っている。昨年度の分子科学討論会において、溶液中でのキサントンの励起三重項状態の時間分解ファラデー回転測定の観測結果を報告した [6]。本研究では、時間分解ファラデー回転測定の測定結果の解釈に対して再検討を行ったので報告する。

【実験】 図 1 に本研究で開発したナノ秒時間分解ファラデー回転装置の模式図を示す。励起光に Nd:YAG laser の 3 倍高調波 (355 nm)、モニター光に cw-He-Ne laser (632.8 nm、直線偏光) を用いた。モニター光の進行方向と外部磁場の方向は平行となるファラデー配置となっている。また、二つの偏光子 (polarizer と analyzer) を透過する光の偏光方向は直交する (クロスニコルの配置) ように偏光氏 の角度を調整してある。Sample がない場合、polarizer 透過後のモニター光は、analyzer を透過できないため、photomultiplier で光は検出されない。もし、Sample 中でモニター光の偏光面が回転すると、一部の光が analyzer を透過しモニター光が検出される。

測定は、キサントン (1 mM-2.5 mM) を含む試料溶液をフローさせながら行った。この反応系では主に光励起によって生じたキサントンの励起三重項状態が観測される。まったく同一の装置で時間分解ファラデー回転測定および過渡吸収測定を行い、両者を比較した。

【結果と考察】 図 2 に外部磁場 9000 G において、2-プロパノール中で観測されたファラデー回転信号の時間変化および過渡吸収信号の時間変化を示す。この観測波長 (632.8 nm) においては、キサントンの励起三重項状態が吸収を持つ。そのため、時間分解ファラデー回転信号および過渡吸収信号が強く

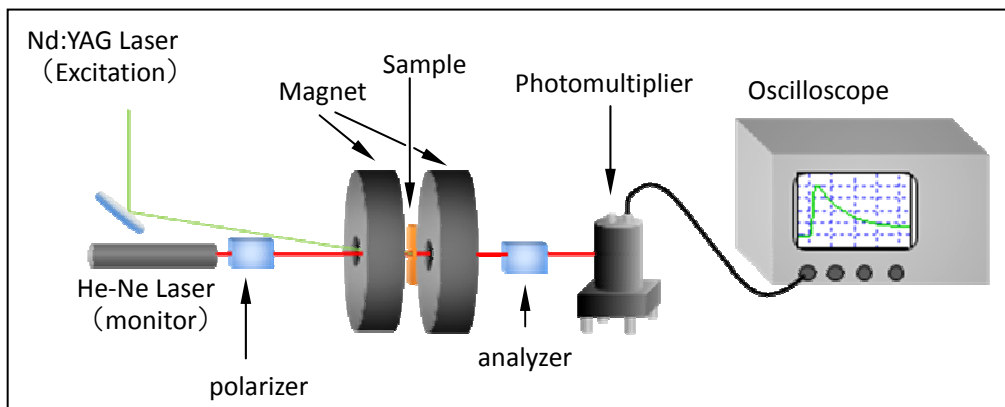


図 1 本研究で用いた時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

観測されると考えられる。図 2 に図 1 の装置でファラデー回転条件下で観測された信号の時間変化(赤)を示す。また、比較のため透過率で表わされている過渡吸収信号の時間変化(青)を示した。図 2 に見られるように、ファラデー回転条件下で観測された信号の時間変化が、過渡吸収信号の時間変化と異なっている。最も大きな相違は、見かけ上の吸収強度が増加している点である。この見かけ上の吸収強度の増加は、以下の特徴をもっていた。

- ・大きさが外部磁場の大きさに比例する。磁場がない条件では、観測されない。
- ・光の進行方向と磁場の方向が垂直な場合には観測されない。
- ・使用したすべての溶媒において観測された。

これらの特徴から観測された信号は、磁気円二色性またはファラデー回転に関与していると考えられる。また、吸収強度の増加のみでは過渡吸収信号とファラデー回転条件下で観測された信号の相違は説明できなかつた。原因はまだ不明であるが、現在のところキサントンの励起三重項状態に由来したファラデー回転信号が観測されたためと考えている。光の吸収においては、吸光度が分子の濃度に比例する。一方ファラデー回転測定においては、回転角が分子の濃度に比例する。本研究で用いた測定装置においては、回転角の大きさは、光の透過してきた量(吸光度ではない)に比例する。このような差異により図 2 のような信号が観測されたのではないかと推測している。詳細は当日議論する。

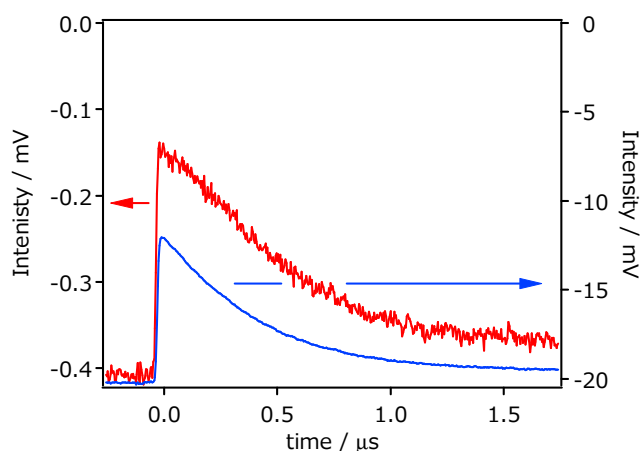


図2 波長 632.8 nm で観測されたファラデー回転信号の時間変化(赤)と過渡吸収(青)の時間変化。過渡吸収のデータは吸光度に換算していない。

【参考文献】

- [1] Mason W. R., "A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2007).
- [2] Goldbeck, R. A., Dawes, T. D., Milder S. J., Lewis J. W., and Kliger D. S., "Measurement of Magnetic Circular Dichroism (MCD) on a Nanosecond Timescale", *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 545-549.
- [3] Xie X., and Simon J. D. "Picosecond Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8014-8016.
- [4] Lewis J. W., Goldbeck R. A., Kliger, D. S., Xie X., Dunn R. C., and Simon J. D. "Time-Resolved Circular Dichroism Spectroscopy: Experiment, Theory, and Application to Biological System", *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5243-5254.
- [5] Chen E., Goldbeck R. A., and Kliger D. S., "Nanosecond Time-Resolved Polarization Spectroscopies: Tools for Protein Reaction Mechanism", *Methods* **2010**, 52, 3-11.
- [6] 矢後友暁、若狭雅信 第8回分子科学討論会 4P041