

平成 27 年度
若狭研究室 冬の研究会
[第 26 回]

2016 年 1 月 9 日・10 日

箱根 ウィスタリアンライフクラブ ヴェルデの森

参加者

若狭研究室 OB, ゲスト

坂口 善生

前山 智明

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 眞菜 (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. TBHA TFSI 中の光誘起電子移動反応の磁場効果と反応機構
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. ベンゾフェノン水素引抜反応におけるパルスマイクロ波を用いた炭素同位体濃縮法の検討
水野 智久
4. 1,3-ジフェニルベンゾフランの磁場効果の観測
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トリプレットフュージョン材料の探索
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 眞奈
9. イオン液体中での光化学反応を用いた磁場効果測定
高篠 鮎人
10. 分子内エネルギー移動によるジアリールエテン類の環化反応ダイナミクス
の研究
村田 龍太郎
11. singlet fission に対する磁場効果発現のメカニズム
矢後 友暁

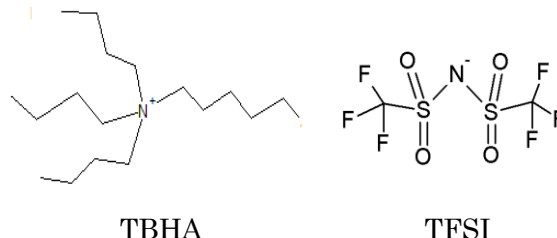
TBHA TFSI 中の光誘起電子移動反応の磁場効果と反応機構

B4 武田知也

【序論】

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)イミド(TMPA TFSI)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)イミド(TMOA TFSI)中でのベンゾフェノン(BP)とトリエチレンジアミン(DABCO)の光誘起電子移動反応における磁場効果から、反応によって生じるイオンラジカル対やその周りの環境について考察した。

そこで本研究では TMPA TFSI のおよそ 8 倍の高い粘度を持つ *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)イミド(TBHA TFSI)中での BP と DABCO の光誘起電子移動反応を考察した。



【実験】

BP 10 mM/DABCO 250 mM の TBHA TFSI 溶液を調製し、過渡吸収測定を行った。励起光には Nd:YAG レーザーの第三高調波を使用し、検出光源には Xe フラッシュランプを用いた。試料を透過したプローブ光を観測し、吸光度の時間変化を測定した。また、電磁石を用いて磁場を 0~1.7 T まで変化させ吸光度の磁場依存性も測定した。

次に、DABCO の濃度を変化させ、BP アニオンラジカルの減衰速度の変化をみた。

【結果と考察】

BP/DABCO の TBHA TFSI 溶液の過渡吸収スペクトルを fig.1 に示す。530 nm 付近のピークは BP の T-T 吸収、700 nm 付近のピークは BP アニオンラジカルによるものである。遅い時間領域の 550 nm 付近にピークが見えているが、これは BP ケチルラジカルによるもので、BP の三重項励起状態の寿命が短いため 0.4 μ s ではほとんどケチルラジカルの吸収が見られる。

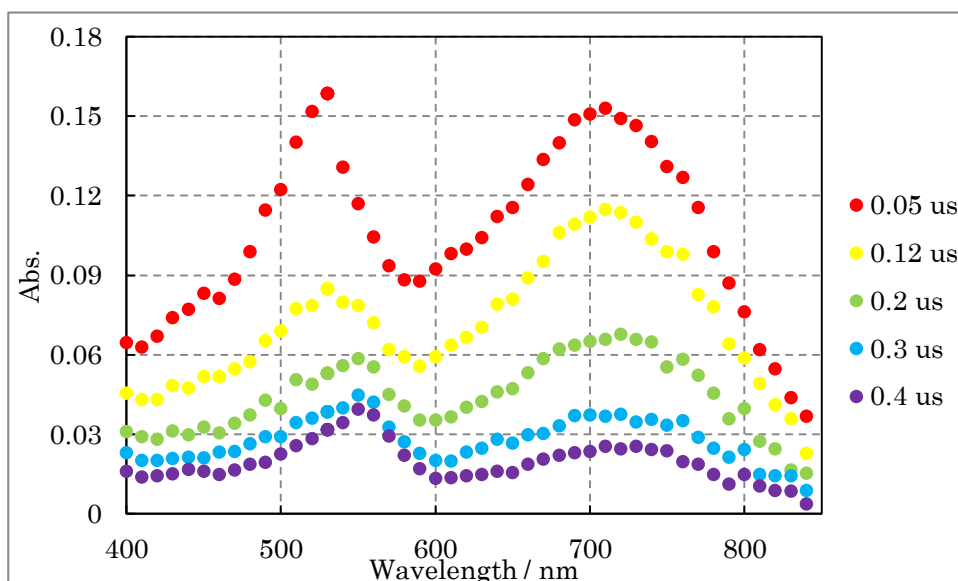


Fig.1 BP(10 mM)/DABCO(250 mM)のTBHATFSI 溶液の過渡吸収スペクトル(0 T)

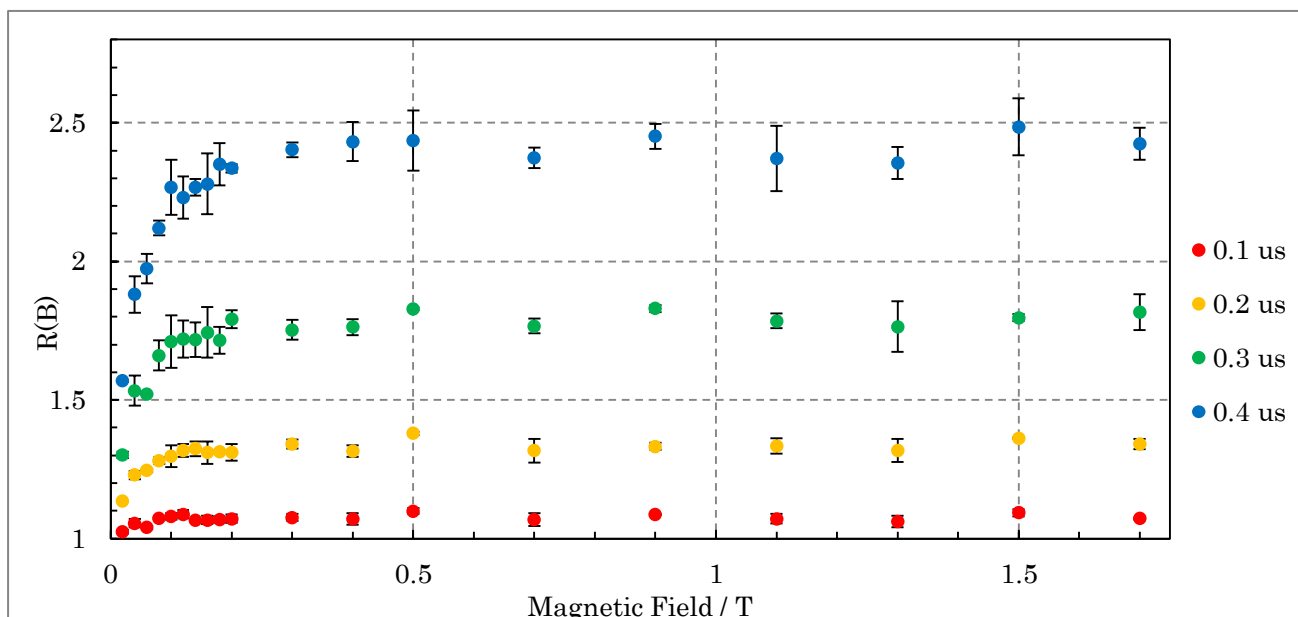


Fig.2 TBHATFSI 溶液中の BP アニオンラジカルの相対収量の磁場依存性(690 nm)

次に BP 10 mM/DABCO 250 mM の TBHATFSI 溶液の BP アニオンラジカル相対収量 $R(B)$ の磁場依存性を fig.2 に 0, 1.7 T の時の減衰曲線を fig.3 に示した. Fig.2 の磁場効果は早い時間領域でも遅い時間領域でも, hfc 機構が見られる磁場より比較的高い磁場で飽和していることから緩和機構によるものと考えられる. また, 0.7 T や 1.3 T には LC 機構によるものと思われる相対収量の減少が見て取れる.

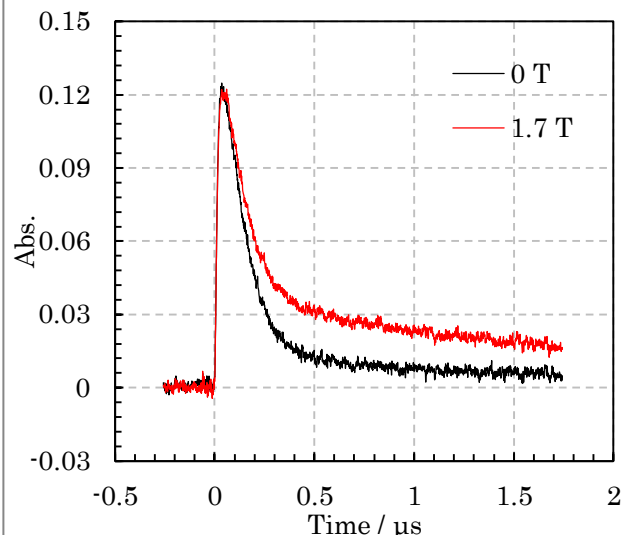


Fig.3 TBHATFSI 溶液中の BP アニオンラジカルの減衰曲線(690 nm)

次に DABCO の濃度を変化させたときの BP アニオンラジカルの減衰曲線の変化を fig4 に示す. これより濃度が高くなるほど減衰が早くなっている様に見える. 電子移動反応により生じたイオンラジカルの吸光度の減衰過程は対になっているイオンラジカル同士の 1 対 1 の反応, 若しくは散逸であり濃度依存はないと考えていたが, 異なった実験結果を得た. このため, 反応機構を再度考察しなおす必要がある.

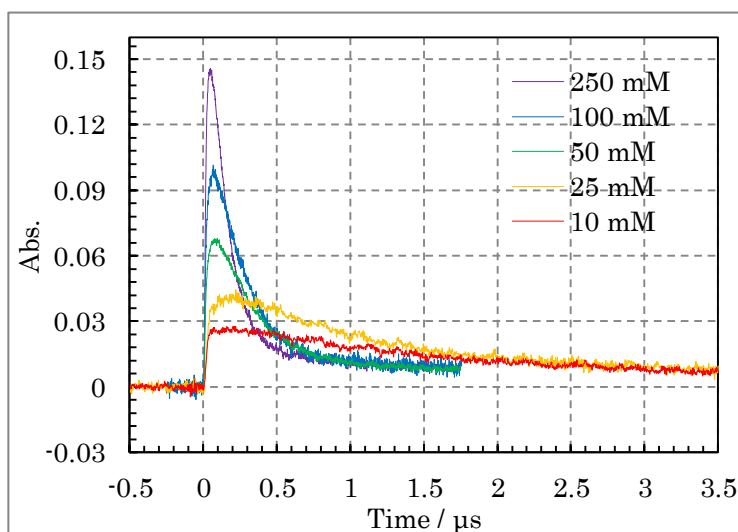


Fig.4 DABCO 各濃度における TBHATFSI 溶液中の BP アニオンラジカルの減衰曲線(690 nm)

光学的手法によるゲルマノンの新規発生法の開発

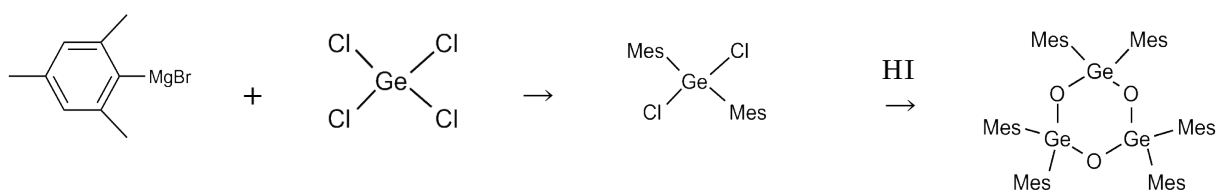
B4 前田隆宏

序論

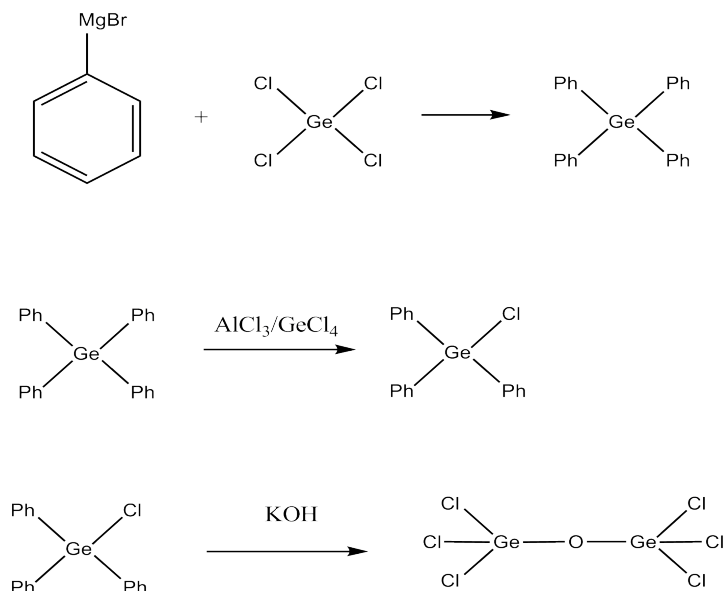
光学的手法によるゲルマノンの新規発生法の開発を行う。近畿大学の松尾らは非常に嵩高い Eind 基を開発し、ゲルマノンの合成・単離に成功した。ヘビー級ケトンとして注目されているこのゲルマノンは電荷が大きく分離しており、通常のケトンと同様の反応性を示す一方、ケトンとは通常反応しない分子との反応を示すことが見出されている。このようなことから、ゲルマノンの性質を詳細に調べることは新しい化学反応の開発や機能材料の設計などに活躍すると考えられており、ゲルマノンの合成は意味のあることだといえる。環状ゲルマノキサンの光脱離及びジゲルマノキサンの 2 段階励起などの光学的手法を用いてゲルマノンの新規発生法の開発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

実験

・環状ゲルマノキサンの合成

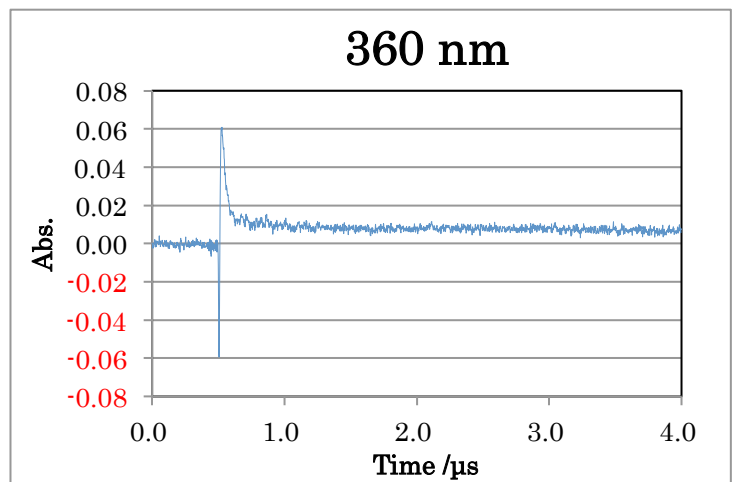
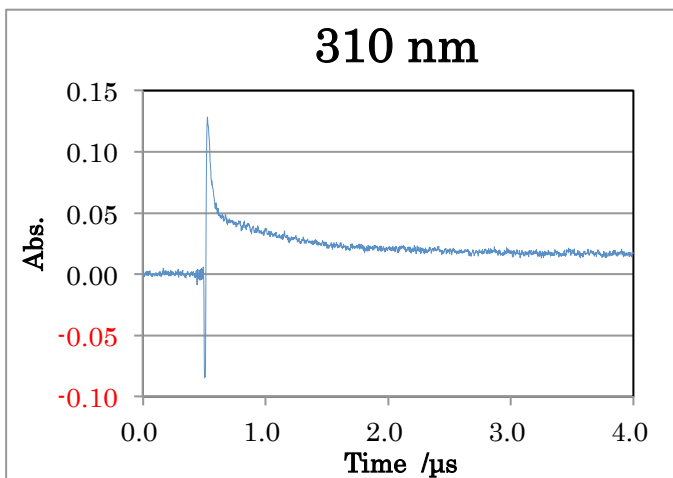
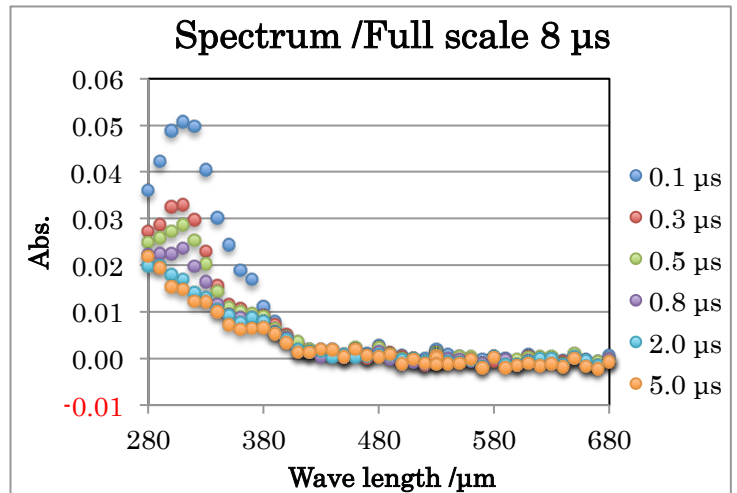
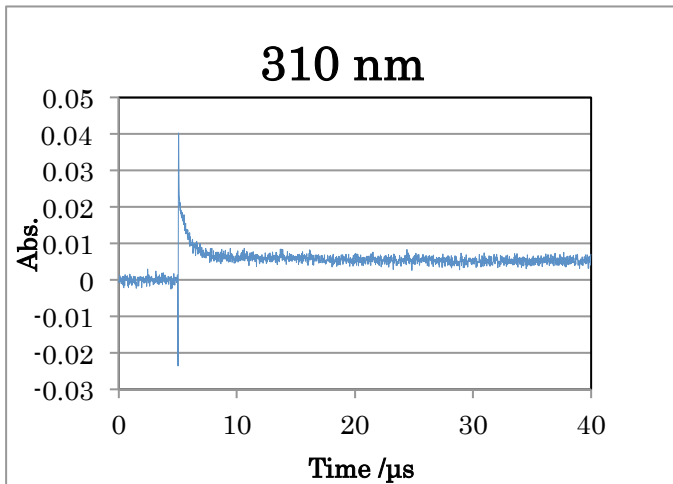


・アリールジゲルモキサンの合成



・ 過渡吸収測定

励起光 : 266 nm



・ 今後の予定

四塩化炭素を用いた補足実験及びスペクトルデータの帰属

環状ゲルマノキサンの合成

置換基を変えたアリールジゲルマノキサンの合成

ベンゾフェノン水素引抜反応における パルスマイクロ波を用いた炭素同位体濃縮法の検討

B4 水野 智久

【序論】 本研究で用いる反応系では Brij35 ミセル水溶液中でベンゾフェノン(BP)を光励起させ、水素引き抜き反応を引き起こし、三重項ラジカル対を形成させる。ミセル中の三重項ラジカル対は散逸を抑制され、長寿命となるためミセル中で一重項ラジカル対へのスピン変換を起こす可能性がある。三重項ラジカル対が散逸すると散逸生成物となり、一重項ラジカル対へのスピン変換を起こすと再結合生成物となる。この三重項ラジカル対と一重項ラジカル対のスピン変換過程において、外部から磁場を印加すると、三重項副準位の縮退が解け $T_{\pm 1}-S$ の準位間でのスピン変換が起こりにくくなり、散逸生成物の収量が増加する。

ここで、三重項副準位間のエネルギー差に相当するマイクロ波を照射することで、 $T_{\pm 1}-T_0$ のスピン変換を促す事ができる。三重項副準位間のエネルギー差は核スピンと電子スピンの超微細相互作用によって変化するため、マイクロ波の波長を制御することによって、片方の同位体ラジカル対のみの $T_{\pm 1}-T_0$ のスピン変換を促すことができ、同位体濃縮が可能となると考えられる。水素同位体のマイクロ波を用いた濃縮⁽¹⁾が報告されているが、炭素同位体の濃縮は反応系の選択および生成物単離の難しさから、未だに報告されていない。

今回の報告では、BP の Brij35 ミセル溶液中での過渡吸収スペクトル、磁場効果測定および定常光照射による反応の様子を UV スペクトル測定を行うことにより観測した。

【実験 1】 過渡吸収測定装置を用いた、過渡吸収スペクトル、および磁場効果の測定

ベンゾフェノン 1 mM、Brij35 50 mM のイオン交換水溶液を調整し、フローさせながら測定を行った。励起光には波長 266 nm、エネルギー約 11.5 mJ のパルスレーザーを用いた。

【結果と考察】

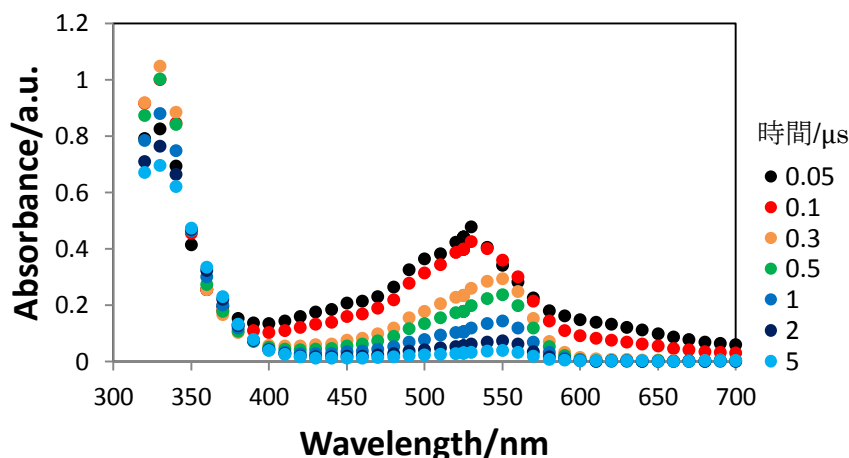


図 1: 励起波長 266 nm での過渡吸収スペクトル

図 1 には、過渡吸収スペクトル測定の結果を示してある。励起光レーザー照射 0.05 μs 後に見られる、530 nm 付近の吸収ピークは BP が光励起されることにより生じた三重項 BP の T-T 吸収であり、レーザー照射 0.3 μs 後にみられる 550 nm 付近のピークは三重項 BP が Brij35 の水素を引き抜くことにより生じた BP ケチルラジカルの吸収であると帰属した。

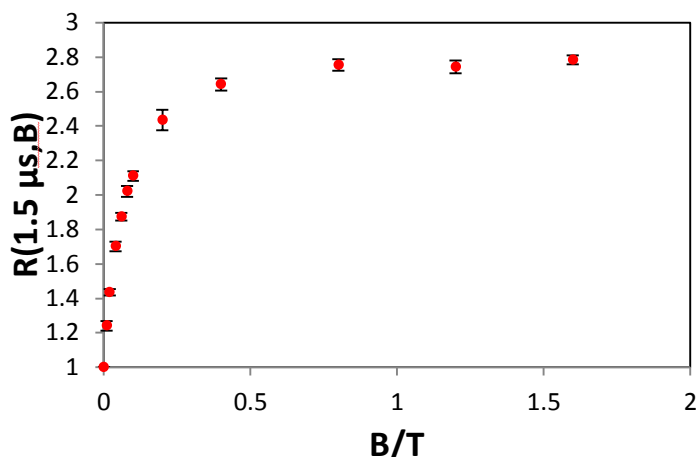


図 2: レーザー照射 1.5 μ s 後の 550 nm での
相対散逸ラジカル収量の磁場依存性

図 2 には、0~1.6 T までの 11 点における相対ラジカル収量を示した。磁場の印加とともに散逸ラジカル収量が増加し、1 T 付近の高磁場で飽和している。散逸ラジカル収量が増加する磁場効果には hfc 機構と緩和機構が考えられるが、hfc 機構による磁場効果は核スピンが持つ程度の弱い磁場で一定値に収束することが知られていること。また、ラジカル対の寿命が伸びるミセル溶液中での反応であることから、本反応系の磁場効果は緩和機構によるものと考えられる。

【実験 2】 定常光照射装置を用いた反応の時間変化の測定

ベンゾフェノン 0.5 mM、Brij35 50 mM の超純水溶液を光路長 0.5 cm の角セルに入れ、Xe ランプを光源として反応させ照射時間ごとの UV スペクトルを測定した。この際、散逸生成物として生成するベンゾピナコールの二次反応を防ぐため 330 nm のカットフィルターを導入した。

【結果と考察】

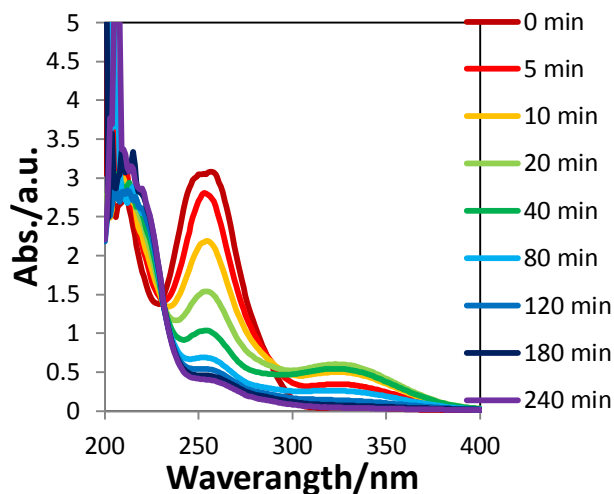


図 3: UV スペクトルの時間変化

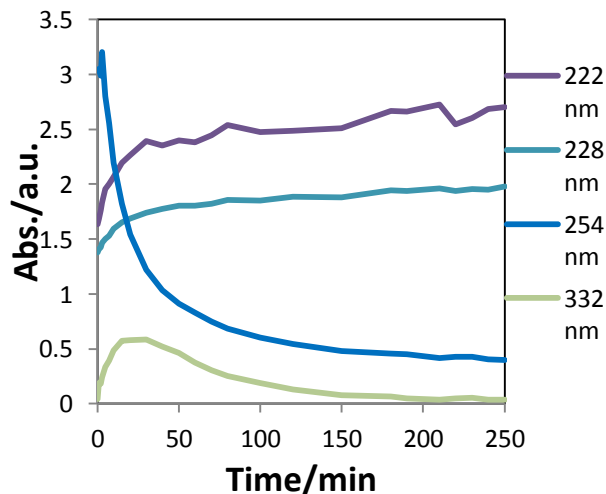


図 4: 波長ごとの吸光度の時間変化

図 4 の波長ごとの吸光度変化において、254 nm は吸光係数の大きい BP π - π^* 遷移であること、220~230nm 付近に強い吸収係数を持つのはベンゾピナコールのみであると考えられることから、減少し続けている 254 nm の吸光度の時間変化からは BP の反応量を、増加し続けている 220~230 nm 付近の吸光度の変化からはベンゾピナコールの生成量を推定できると考えている。

【参考文献】

(1) Masaharu Okazaki and Kazumi Toriyama, J.Phys.Chem., 99, 489-491 (1995)

1,3-ジフェニルイソベンゾフランの磁場効果の観測

B4 吉田 朋美

【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なる現象で、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¹⁾、新しい SF 材料の発見などの為にまだ不明瞭な反応機構の解明が必要とされている。その方法のひとつとして、これまで、アントラセン、テトラセン等いくつかの有機材料について SF に対する磁場効果が観測されてきた。

SF を起こすことが知られている 1,3-ジフェニルイソベンゾフラン (DPBF) について、これまで磁場効果が観測されたという報告はなかった。今回は昇華した DPBF を用いて 0~5 T の磁場印加を行いその観測を試みた。

【実験】

DPBF (Ardrich) をクーゲルロールで昇華したものを用意し、超電導マグネット (SCM) を用いて 0~5 T の磁場を印加しながら (up : 0 T → 5 T, down : 5 T → 0 T)、その蛍光強度を測定した。LED ランプによる励起波長は 420 nm で、測定波長は 500 nm とした。なお、試料の劣化を防ぐため Ar 脱気を一晩行った後測定を行った。

【結果と考察】

得られたグラフは Fig.1 のようになった。時間経過で蛍光強度の減少が見られ、また、測定後の UV スペクトルが変化したことから、光照射によって何らかの構造の変化が起きたと考えられる。時間経過に対する蛍光強度の減少 (Fig.2) を考慮し、励起光照射時間を 3 分以内に抑えたものが Fig.3 である。何度か測定し再現性を確かめる必要があるが、この結果から昇華した DPBF は磁場効果を示さないことが考えられる。

【今後の予定】

- ・昇華した DPBF における SCM 測定の再現性の確認
- ・DPBF の晶系を分離とその SCM 測定

【参考】

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

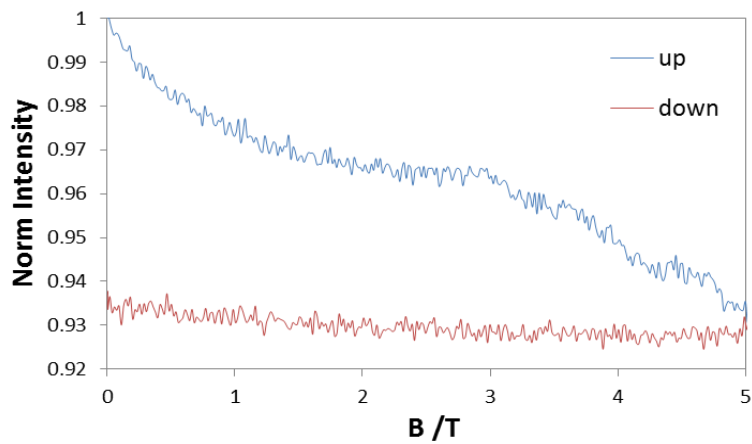


Fig. 1 磁場に対する蛍光強度. 連続で励起光を当てた場合.

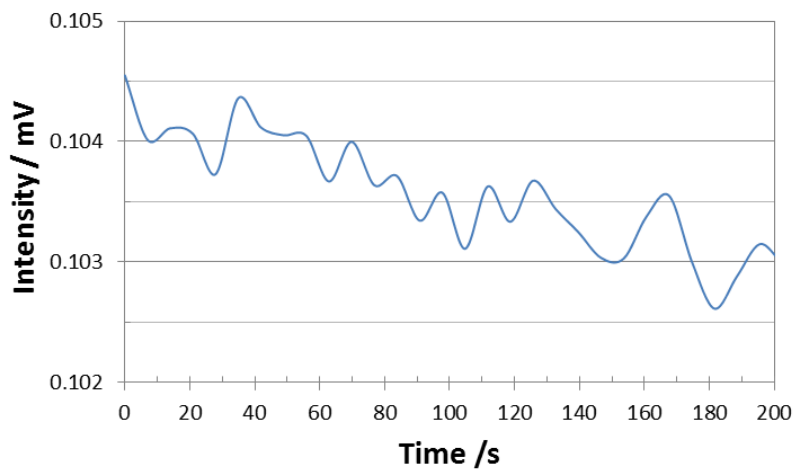


Fig. 2 励起光照射による蛍光強度の減少.

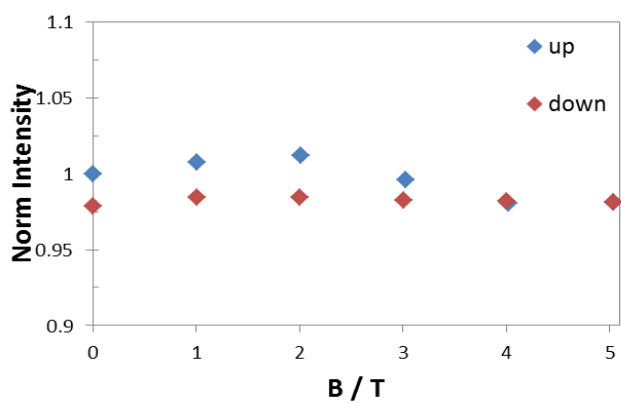


Fig. 3 磁場に対する蛍光強度. 不連続に励起光照射した場合.

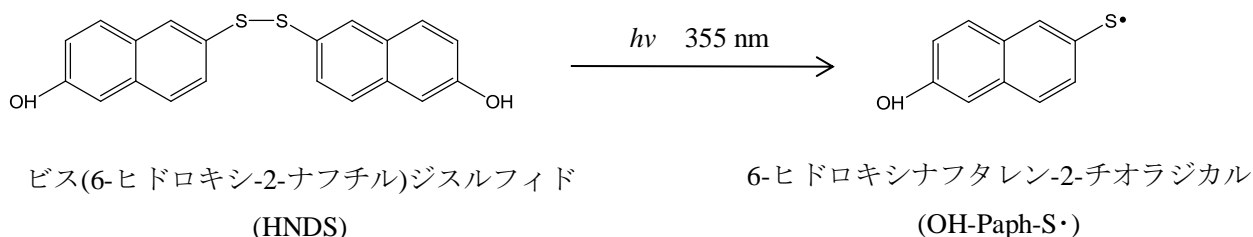
ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)ジスルフィドの光化学

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であるに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)を用いる。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]。



【実験】

HNDS の THF 溶液 (0.49 mM) を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 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ため 510 nm で観測を行った)。

また一段階励起と二段階励起それぞれでスペクトルを測定し両者の数値の差をとって, 吸光度の変化のスペクトルを求めた。

【結果と考察】

510 nm では 2 段階目を照射した瞬間にわずかな吸光度の低下, その後は時間経過とともに吸光度が上昇していく挙動を観測することが出来た。700 nm では 2 段階目を照射した瞬間吸光度の上昇しその後は吸光度の低下は起こらないという挙動を観察することが出来た。

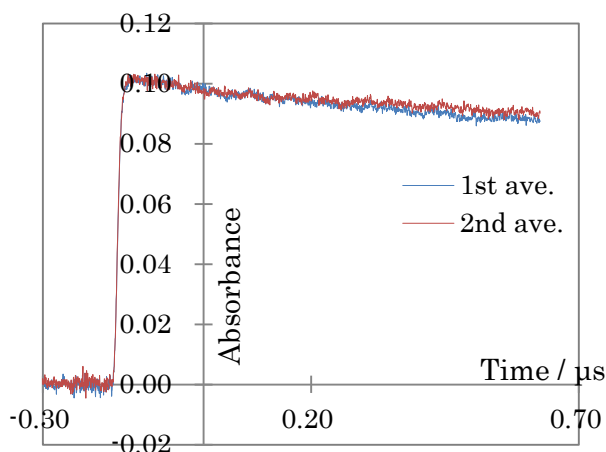


Fig.1, 一段階照射と二段階照射の減衰曲線
(510 nm)

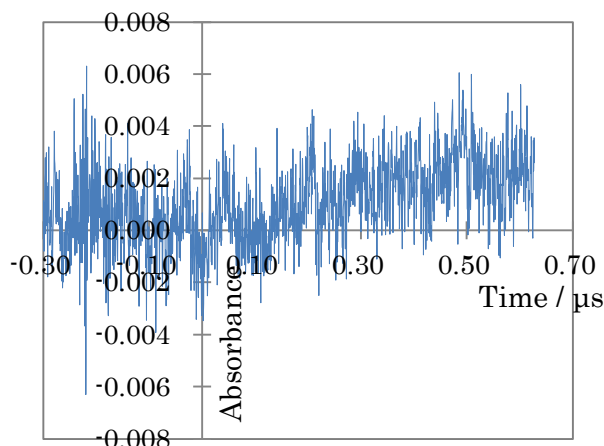


Fig.2, (二段階照射)-(一段階照射)の吸光度変化
(510 nm)

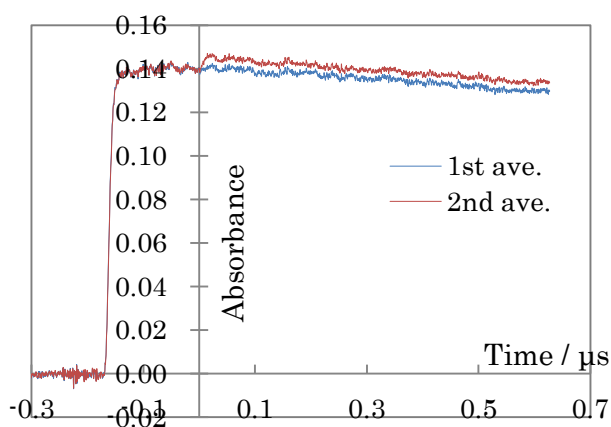


Fig.3, 一段階照射と二段階照射の減衰曲線
(700 nm)

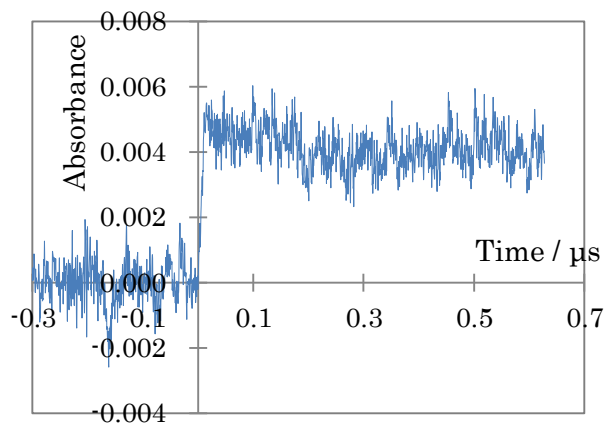


Fig.4, (二段階照射)-(一段階照射)の吸光度変化
(700 nm)

またスペクトルは精度はよくないがおおよそ 420 nm 周辺では吸光度の上昇, 500 nm 周辺ではわずかな吸光度の低下, 700 nm 周辺では吸光度の上昇が起こっていると読み取ることが出来る。

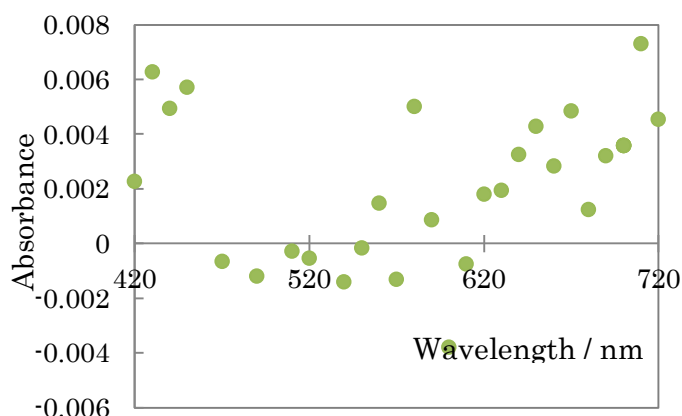


Fig.5, (二段階照射)-(一段階照射)の吸光度変化の
スペクトル (二段階目励起後 0.02μs)

HNDS の 3 つの吸収ピークはラジカルのピークであると報告されているにもかかわらず, 二段階励起により一意な吸光度の変化がみられないことから, 二段階目の励起は基底ラジカルを励起して励起ラジカルを生成しているのではない可能性が示唆された

芳香族チオケトンを利用した新規トリプレットフュージョン材料の探索

M1 熊谷 滯

序論

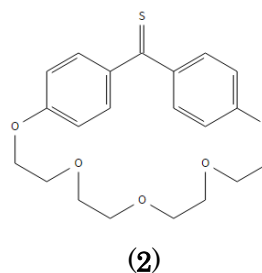
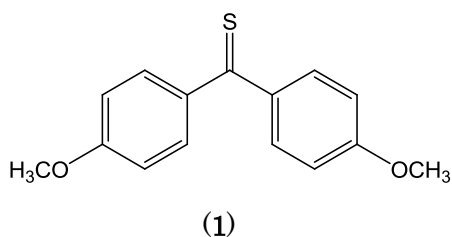
トリプレットフュージョンは 2 つの励起三重項状態分子から励起一重項状態分子と基底一重項状態分子が生じる現象で、励起一重項状態のエネルギーが励起三重項状態のエネルギーの二倍に近いほど起こりやすい。この現象を起こす分子を利用することにより、低エネルギーの光子を高エネルギーの光子に変換することができる。このことから、これらの分子を用いれば、これまで活用できなかった低エネルギーの光を有効に活用できるようになり、太陽光発電などの高効率化が可能となる。しかし、このような性質を持つ化合物は、未だあまり発見されていない。

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、芳香族チオケトンは第二励起一重項状態(S2)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。また、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。それに加えて、第一励起一重項状態(S1)や励起三重項状態(Tn)と S2 とのエネルギー差が大きいため、トリプレットフュージョンが起こりうる。本研究では、芳香族チオケトンからトリプレットフュージ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 芳香族チオベンゾフェノンの合成

各芳香族ベンゾフェノン(4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン, クラウンベンゾフェノン)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、各芳香族チオベンゾフェノン (4, 4' - ジメトキシチオベンゾフェノン(DMOTBP, (1)), クラウンチオベンゾフェノン(2))を得た。



② 発光量子収率と発光スペクトルの測定

チオベンゾフェノン(1)に対して発光スペクトル測定を行い、各状態(S1, S2, Tn)のエネルギー準位を決定した。

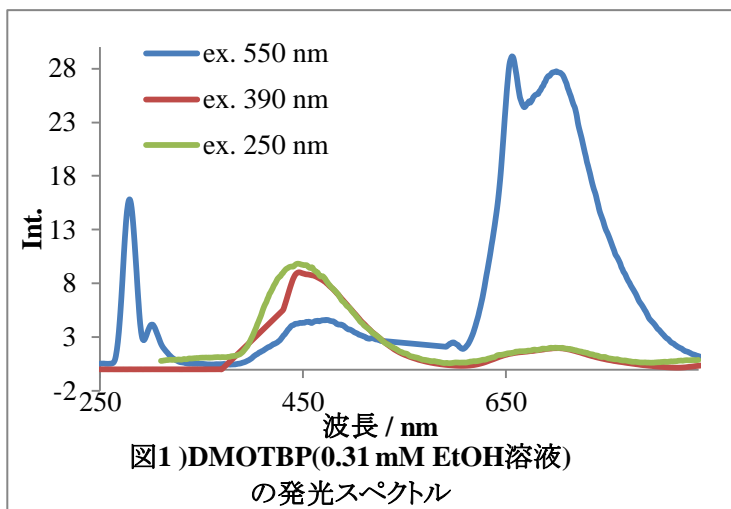
結果と考察

チオベンゾフェノン(2)に対してエタノール中で発光スペクトル測定を行った結果、図1のようになった。

このスペクトルから、(1)のそれぞれの状態のエネルギー準位は以下のように推測される。

S1 : 1.8 eV, S2 : 3.0 eV, S3 : 4.1 eV, Tn1 : 1.9 eV

チオベンゾフェノン(1)は発光強度が非常に弱く、トリプレットフュージョンを観測しづらいため、結晶密度を小さくして発光強度を上げることが目的に、クラウンチオベンゾフェノン(2)の合成を行った。合成を行った結果、GC-MSにて生成が確認できたが、非常に多量の不純物が混ざっていたため、今後、原料であるクラウンベンゾフェノンの精製を行い、高純度の(2)の合成を目指す。



今後の展開

GPCによるクラウンベンゾフェノンの合成とそれを用いたクラウンチオベンゾフェノンの合成。
磁場の印加による発光強度の変化の観測。

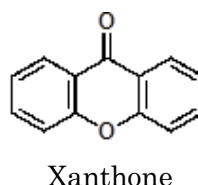
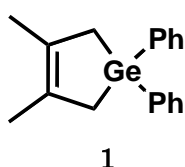
三重項増感によるゲルミレンの発生と解明

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. また, このような安定な三重項感応性化学種の開発により, 無輻射過程を抑制した強リン光性の発光材料などといった新物性を生かした機能性材料を創り出すことが期待される.

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】

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. 三重項増感剤を用いた **1** の過渡吸収スペクトル測定

様々な溶媒(methanol, CCl_4 , cyclohexane, acetonitrile, benzene)を測定溶媒とし, 三重項増感剤(Xn)を用いた germylene の発生を観測しようとした.

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.

2. **1** の過渡吸収スペクトル測定

実験 1 から, germylene 発生に有力な溶媒は acetonitrile と benzene であると予想し, 直接励起と増感反応との比較を行うため, 開環反応を起こすために必要となるエネルギーの吸収をもたない acetonitrile に限定して germylene が発生するか測定した.

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.

また, 生成物の観測によって三重項ゲルミレンが発生していることを裏付けたいと考え, まず cyclohexane 溶液における **1** の直接励起での生成物の観測を試みた. 再び Nd:YAG レーザーを励起光とし, 数発照射後 GC-MS を用いて生成物の同定を行った.

3. 生成物の GC-MS 測定

第四高調波(266 nm)を用い, レーザー照射 0, 1, 2, 3 発後の生成物の変化を見た.

【結果と考察】

1. 三重項増感剤を用いた **1** の過渡吸収スペクトル測定

methanol : 490 nm に吸収, 二量体と思われる吸収は観測されず.

CCl₄ : 吸収が幅広く, 帰属不可能であった. ラジカルに対しクエンチ剤として働いた可能性.

cyclohexane : Xn と溶媒が反応し, 増感剤として機能せず.

acetonitrile : 500 nm に吸収, 二量体と思われる吸収は観測されず. (Figure.1)

benzene : 500 nm に吸収, 二量体と思われる吸収は観測されず. (Figure.2)

2. **1** の過渡吸収スペクトル測定

330 nm にのみ吸収が現れ, 別の長寿命の生成物のみ観測した.

3. 生成物の GC-MS 測定

レーザー照射を 0, 1, 2, 3 発と行ったが, 目立った変化はなかった.

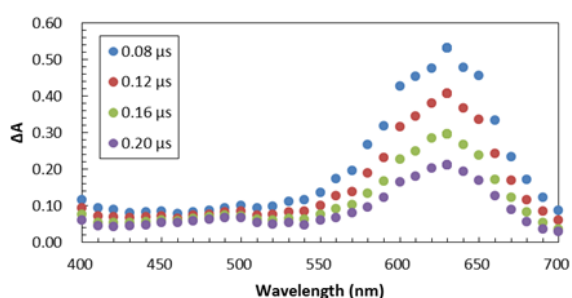


Figure.1 acetonitrile 溶液中 Xn(14.8 mM)存在下
1(1.14 mM)の過渡吸収スペクトル

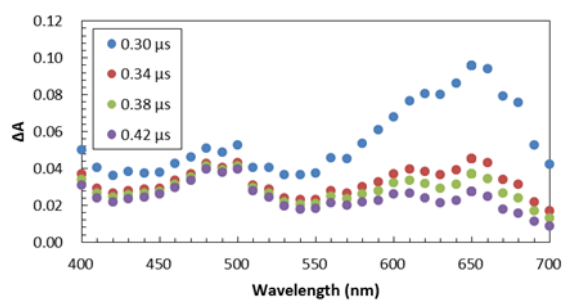


Figure.2 benzene 溶液中 Xn(8.70 mM)存在下
1(1.57 mM)の過渡吸収スペクトル

シングレットフィッションに対する高磁場効果

M2 貝瀬真菜

【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、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ン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。この数年で、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; 無置換体)およびそのフッ素置換体を用いた。それぞれの粉末結晶を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設置した。サンプルは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。

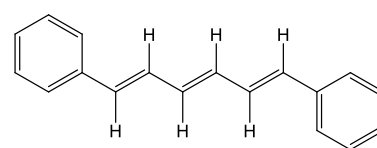


Fig1. Diphenylhexatriene

【結果】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。

【考察】

① DPH無置換体

(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。本研究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)とほかのスピン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、スピン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。

(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である。

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。

(*) 新潟大学の生駒先生らとの共同研究による。

②DPHフッ素置換体

無置換体と同様に実験を行ったところ、フッ素含有量の違いにより、磁場効果の発現にも違いが見られた。結晶中の分子のパッキングの差により、磁場効果の生じ方に変化が現れたと考えられる。詳細は当日解説する。

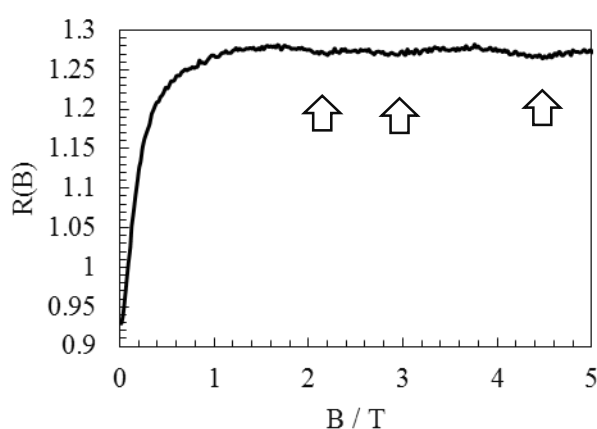


Fig2. DPH における磁場効果 (0 T ~ 5 T)

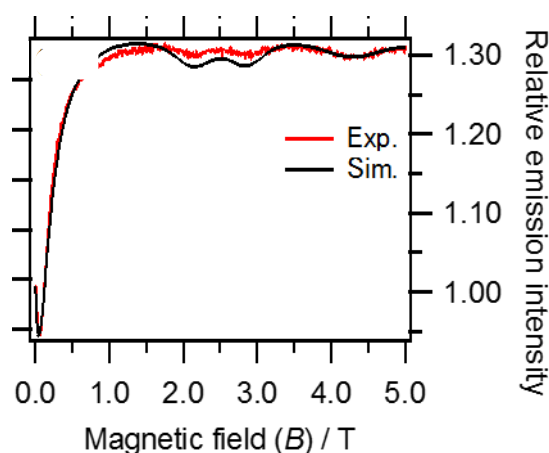


Fig 3. 実験結果とシミュレーション結果の比較

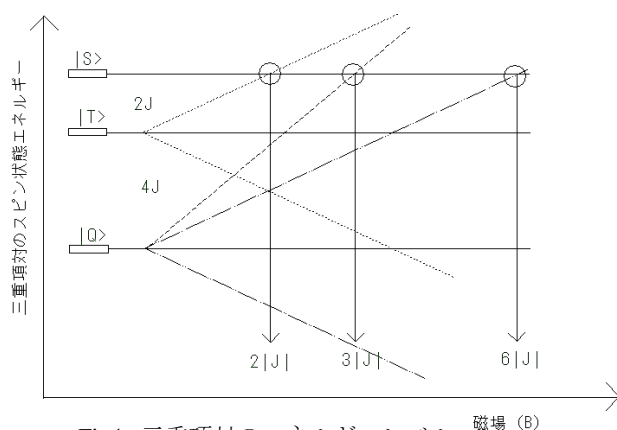


Fig4. 三重項対のエネルギーレベル

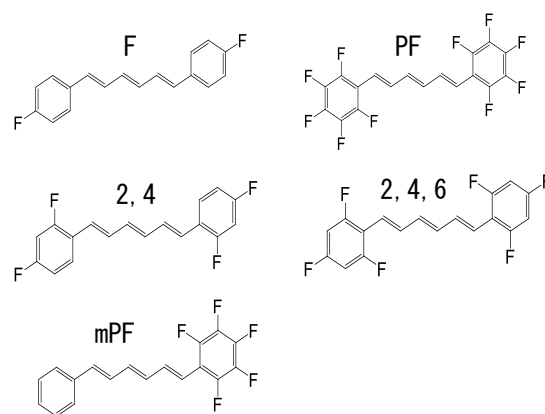


Fig5. 使用した F 置換体とその略号

[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.

イオン液体中での光化学反応を用いた磁場効果測定

M2 高篠 鮎人

【序論】

イオン液体は、アニオンとカチオンの分子からなる常温で液体の物質で、不揮発性、電気伝導性、安定性などいくつかの特異な特性を持っており、多くの分野で注目されている。当研究室ではイオン液体中でのベンゾフェノンとチオフェノール間の水素引き抜き反応において、ミセルのような局所構造が存在することを報告した^[1]。

光化学反応に対する磁場効果(MFE)は、反応中間体であるラジカル上の不対電子と外部磁場の相互作用により、生成するラジカルの量が増える現象である。イオン液体はミセル様の局所構造を持つため、ラジカル対の寿命が長くなり、磁場効果が観測しやすくなっていると考えられる。磁場効果の機構には Δg 機構、HFC 機構、緩和機構、LC 機構がある。本研究では、イオン液体中での HFC 機構の観測を目指し、比較的速く進行するベンゾフェノンの光励起水素引き抜き反応を用いて、磁場効果の測定を行った。

【実験】

30%トリメチルアミン溶液、1-ブロモプロパンを、エタノールを溶媒として攪拌し、溶媒を留去してトリメチルプロピルアミンブロミド(TMPA Br)を得た。得られた TMPA Br とトリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを、イオン交換水を溶媒として攪拌し、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)イミド(TMPA TFSI)を得た。得られたイオン液体は UV-vis スペクトルで評価した。

ベンゾフェノン(BP)10 mM、2-PrOH(脱水) 250 mM、TMPA TFSI の試料を作成して、過渡吸収測定および磁場効果測定を行った。測定前に Ar で 2 時間脱気した。また、比較のためベンゾフェノン 10 mM の 2-PrOH 溶液の試料を作成して、同様に過渡吸収測定及び磁場効果測定を行った。測定前に Ar で 20 分間脱気した。

【結果と考察】

Fig.1 に合成したイオン液体の UV-vis スペクトルを示した。イオン交換水、ヘキサン、活性炭で洗浄を繰り返すことで、250 nm-300 nm 辺りの吸収帯がなくなり、不純物がなくなっている。このスペクトルから、イオン液体が洗浄されたことが確認できた。

Fig.2 は BP 10 mM の 2-PrOH 溶液中での、530 nm における吸光度の減衰を示したものである。励起状態の $^3BP^*$ の溶媒である 2-PrOH からの水素引き抜きの速度は、励起三重項状態の $^3BP^*$ の寿命から、 $k = 2.35 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 程度と見積もった。

Fig.3 および Fig.4 は散逸ラジカル収量の磁場依存性を示したものである。両者を比較すると、イオン液体中では 2-PrOH 中よりも磁場効果が大きくなっていることがわかる。イオン液体中の現れた磁場効果について、HFC 機構は 100 mT 以下で飽和するが、得られた結果では 1 T 程度まで変化がみられる。これはイオン液体中のミセル様の構造により、ラジカル対の寿命が長くなった結果、緩和機構が見え始めたためである。緩和機構は通常、ラジカル対の寿命が 1 μs を超えると現れるようになる。したがって、今回の実験では水素引き抜きからラジカルの散逸までの時間が 1 μs 以内で終了することが望ましい。TMPA TFSI は炭素鎖が短く、粘度が低いものであるが、今回の系ではミセル様の局所構造の効果が大きく出てしま

い、予測していたものとは異なる結果が出てしまった。

【今後の予定】

MFE における HFC 機構はピレンとアミンの極性溶媒中の光化学反応において観測されることが報告されている^{[2],[3]}。

また、分子内でピラジカルを形成し、かつそのラジカルを繋ぐ炭素鎖が長い場合、 Δg 機構よりも HFC 機構が強く観測されることが報告されている^{[4],[5]}。

上記の論文を参考に、今後の反応系を検討する。

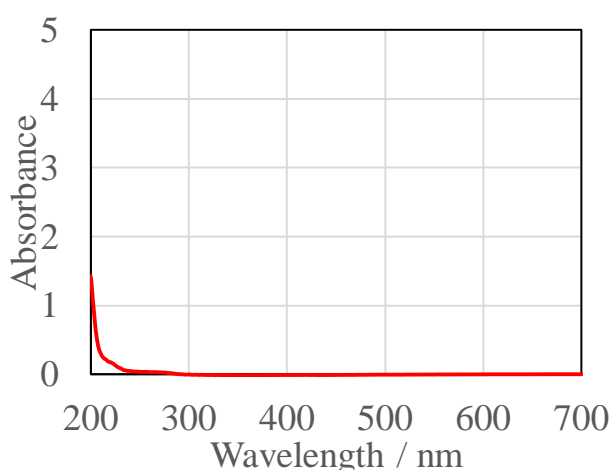


Fig.1 TPA TFSI の UV-vis スペクトル

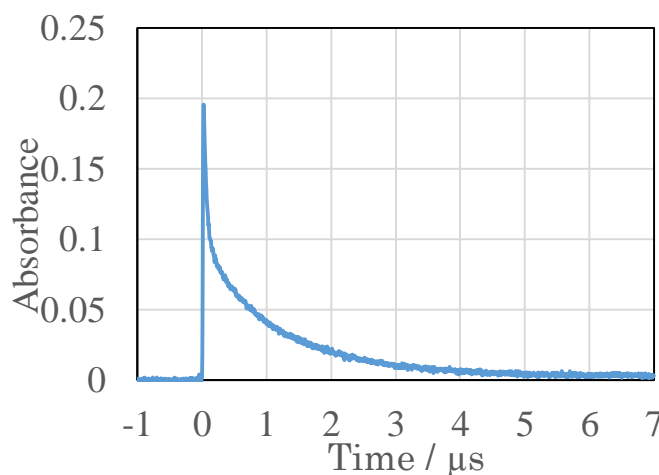


Fig.2 530 nm における吸光度の時間変化
(BP 10 mM in 2-PrOH)

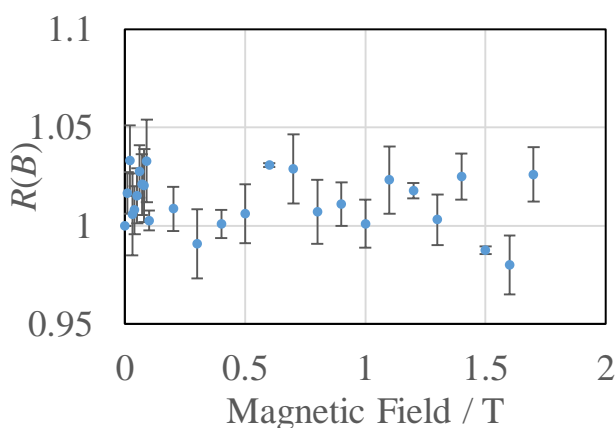


Fig.3 2.0 μ s における散逸ラジカル収量の磁場依存性
(BP 10 mM in 2-PrOH)

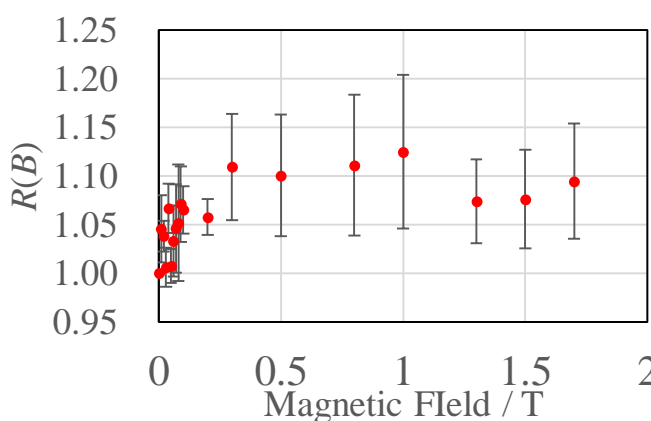


Fig.4 2.0 μ s における散逸ラジカル収量の磁場依存性
(BP 10 mM 2-PrOH(脱水) 250 mM in TPA TFSI)

【参考文献】

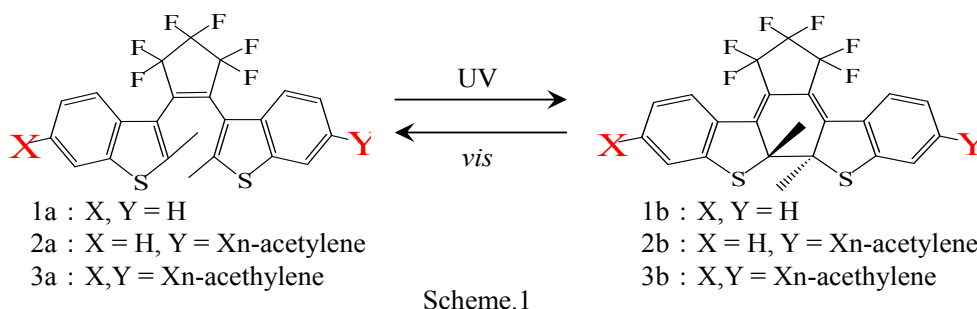
- [1] Hamasaki, A., Yago, T., Takamasu, T., Kido, G., Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 3375-3379
- [2] M. E. Michel-Beyerle, R. Haberkorn, W. Bube, E. Bube, E. Steffens, H. Schroder, H. J. Neusser, E. W. Schlang. *Chem. Phys.*, **1976**, 17, 139-145
- [3] K. Schulten, H. Staerk, A. Weller, H.-J. Werner, B. Nicker, *Z. Phys. Chem.* **1976**, 101, 371-390
- [4] H. Staerk, W. Kühnle, R. Treichel, and A. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 118, 19
- [5] J. Wang, C. Doubleday, Jr., and N. J. Turro, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4780

分子内エネルギー移動によるジアリールエテン類の環化反応ダイナミクスの研究

(埼玉大理工)○村田 龍太郎・矢後 友暁・若狭 雅信

Cyclization reactions of diarylethenes through the triplet excited state using sensitizers was investigated by means of steady state and time resolved transient absorption spectroscopy. Conversion ratio of isomerization and quantum yield of cyclization reaction could be improved compared with direct reaction. In this presentation, the reaction mechanism of triplet excited energy transfer of bimolecular or intramolecular was studied and reaction dynamics of cyclization reactions was elucidated. Fast triplet excited energy transfer, which was small affected by dissolved oxygen and the improvement of the sensitivity to the excitation light caused to the efficient cyclization reaction.

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る。従って、励起三重項状態の増感剤が溶存酸素に消光させるだけでなく、エネルギー移動の効率は、エネルギー受容体の濃度に依存するなど欠点も多い。そこで、本研究では分子内エネルギー移動を想定したジアリールエテン-増感剤の連結化合物の設計を試みた。増感剤として、三重項エネルギーが比較的高い xanthene-9-one (Xn)を選択し、カップリング反応により両者を連結させた (Scheme.1)。



合成した連結化合物の開環体は紫外領域($\lambda \leq 400$ nm)にブロードな吸収帯を持ち、特に 3a は 346 nm においてモル吸光係数が $8.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ であり、連結前と比較して近紫外領域の光に対する感度が大幅に向上した(Figure.1)。これは、少量かつ低エネルギーの光源でフォトクロミック反応が達成できることを意味する。また、等吸収点を励起光として定常状態に達した際の閉環体への変換率を算出したところ、70~84%程度となった。これは、Xn を連結することで、閉環反応に関与できる開環体が多く光を吸収することができるようになったためと考えられる。

増感剤からジアリールエテンへのエネルギー移動ダイナミクスを解明するために、時間分解分光法測定を試みた。2a のベンゼン溶液を調整し、励起光を Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)とした。励起直後に 520 nm 付近を吸収極大とする過渡種を観測した(Figure.2)。減衰速度定数は、 $k_{decay}(520\text{ nm})=1.7\times 10^7\text{ s}^{-1}$ となった。また、370 nm に生成成分を観測し、生成速度定数は $k_{rise}(370\text{ nm})=1.7\times 10^7\text{ s}^{-1}$ となった。両速度定数は互いに対応していることから、キサントンから、ジアリールエテンへの励起三重項エネルギー移動過程と考えることができる。閉環体生成に対する酸素消光の影響が殆ど観測されなかったことから、二分子的なエネルギー移動と比較して効率のよいエネルギー移動が起こったものと考えられる。キサントン類は 600 nm 付近に T-T 吸収が観測されるが、 π 共役が伸長されるような誘導体の場合、吸収が短波長シフトするので、520 nm に観測される吸収はジアリールエテンに連結されたキサントン部位の T-T 吸収であると帰属できる。

2a の閉環反応に対する量子収率を算出したところ、0.39 程度となり直接励起の場合と比較して(0.35)高い値となった。以上から、分子内エネルギー移動を利用した励起三重項状態を経由する閉環反応は、①紫外領域に対する光の感度の向上、②閉環体への変換効率の改善、③効率の良い閉環反応を示すなど、二分子的な増感反応と比較して、様々な利点を有していることが明らかになった。

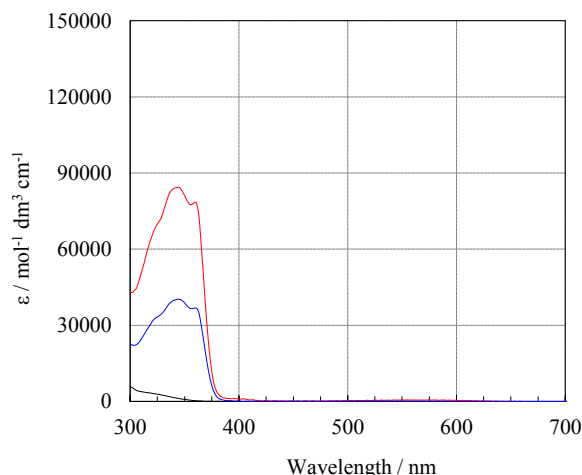


Figure.1 UV-vis absorption spectra of 1a ($1.7\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$), 2a ($1.6\times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$), and 3a ($8.8\times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$) in benzene solution.

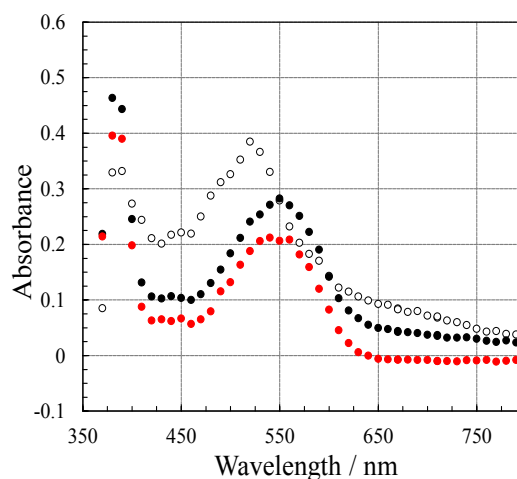


Figure.2 Transient absorption spectra of 2a ($6.3\times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$) in benzene solution for the cyclization reaction at delay time of 0.01 (○), 0.5 (●), and 70 μs (●) after laser irradiation.

singlet fission に対する磁場効果発現のメカニズム

矢後 友暁

[序]有機結晶中における singlet fission (SF) および triplet fusion (TF) 過程が磁場効果を示すことは古くから知られている。その報告は、ラジカル対に対する磁場効果の報告よりも古く、SF および TF に対する磁場効果は量子力学的な効果によって発現する磁場効果の初めての報告例と言える。これまで、SF および TF に対する磁場効果の機構は Merrifield のモデルによって説明されてきた。しかしごく最近 Bardeen らが、蛍光寿命の測定データの解析より Merrifield のモデルの改良が必要であることを示した。本研究では、SF に対する磁場効果の機構をラジカル対に対する磁場効果の機構と比較し議論する。

[Merrifield model] Merrifield のモデルが提唱されたのは 1960-1970 年代であり、結晶中の超高速の蛍光寿命測定は一般的ではなく、ほとんどの測定は steady-state で行われていた。そのため、蛍光寿命のダイナミクスを詳細に議論する必要性はなかった。1960-1970 年代に SF を示す物質は限られていたため、Merrifield モデルは、SF ではなくまず TF を説明するために提唱された。そこで初めに TF の磁場効果に対する Merrifield モデルを考える。

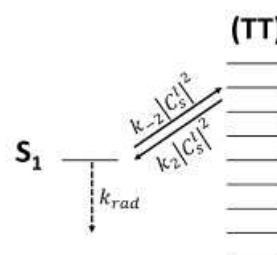


図 1 に TF に対する Merrifield のモデルを考える。結晶中を拡散している二つの三重項が会い、fusion により一つの励起一重項状態が生成する。ここで三重項対におけるスピン

図 1 : 古典的な磁場効果の機構

状態の占有数は単純に確率論的に決定され、9 つあるスピン状態が均等に占有される。磁場がない条件では、一重項性を持つスピン状態が 3 つあるため、これらの 3 つの状態から励起一重項が生成する。一方、磁場が十分に大きい条件では、一重項性を持つスピン状態が一つしかない。そのため、励起一重項状態の生成が抑制され、遅延蛍光が増加する。この機構においても、ラジカル対の磁場効果と同様に励起一重項状態の生成（再結合）と三重項対の散逸が競合している必要がある。このようなモデルにより、TF に対する磁場効果を説明することができる。また、実際に TF の磁場効果（遅延蛍光に対する磁場効果）と SF に対する磁場効果が正反対となったため（図 2）、SF に対する磁場効果は TF に対する磁場効果の逆となると説明された。しかし、SF の観測例が少なかったために、1970 年代からごく最近に至るまで、そのメカニズムの詳細は議論されていなかったと考えられる。

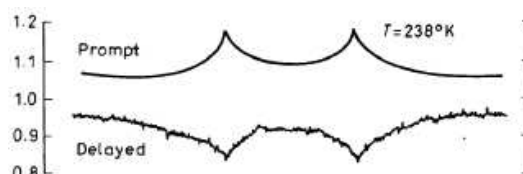


図 2 : テトラセン結晶で観測される蛍光の磁場方向依存性（磁場の大きさは 4000 G）

ここで、ラジカル対に対する磁場効果の機構と Merrifield モデルのの比較を行う。ここでは三重項前駆体の反応系を考える。ラジカル対に対する磁場効果においては、三重項状態のラジカル対が生成後、超微細相互作用などの磁気的な効果により三重項のラジカル対が一重項のラジカル対に変化する。その後スピン許容な、再結合反応が進行し、磁場効果が発現する。Merrifield のモデルにおいては三重項（または五重項）-一重項変換という概念が存在しない。Merrifield のモデルをラジカル対の磁場効果にあてはめると、ラジカル対が生成した直後に三重項と一重項は完全に混合している。それぞれのスピン状態の一重項性の大きさにより再結合速度が決定される。この点において Merrifield のモデルはダイナミクスの議論には不十分であると考えられる。しかし、steady-state の測定の

再現にはおそらく十分である。

[Bardeen model] 2010年以降に、Bardeenらは、SFを起こす結晶のダイナミクスを時間分解蛍光測定により研究した。まずはじめに、蛍光の時間変化が時間に対して振動(量子ビート)することを見出した。さらに、磁場ありとなしで蛍光のダイナミクスを測定した。その結果、Merrifieldのモデルでは実験結果を再現できないことが明らかになった。そのため、Bardeenらはスピン緩和を考慮した新たなモデルを提唱した。このモデルにおいては、SFに対する磁場効果の発現には、三重項対が一度離れ、緩和によってスピン状態の占有数の均等化(磁場に依存する過程)が起こったのち、もう一度三重項対が近接し、励起一重項状態が生成することが必要である。このモデルにより、Bardeenらは実験結果を定性的に説明することに成功し、離れた三重項対の重要性を示した。しかし、依然としてスピン状態が混合し占有数の変化が起きることに必要な時間は考慮されておらず、ラジカル対の磁場効果に対する機構とSFに対する磁場効果の機構にははいまだ隔たりがある。

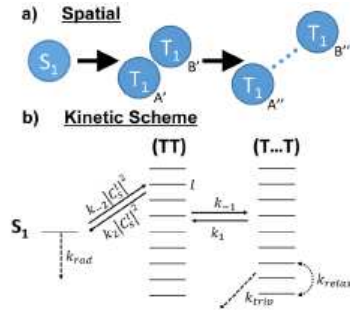


図3: Bardeenモデルの模式図

[スピン相関三重項対(SCTP)モデル] これまで、埼玉大学ではラジカル対に対する磁場効果の研究を継続的に行ってきた。そこで、新潟大生駒研と協力し、SFに対する磁場効果の機構をラジカル対における磁場効果の機構と同様に考えることによりそのメカニズム解明を目指した。そのためにSLE解析を行った。SLE解析においては、スピン状態の占有数の変化の速度が磁気的な相互作用の大きさに依存する。

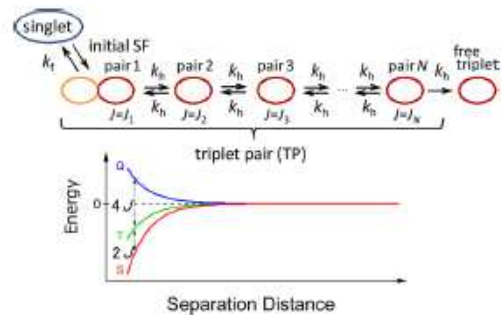


図4: スピン相関三重項対モデルの模式図

例えば、縮重した二つのスピン状態がある場合、Merrifieldモデルでは非常に小さい相互作用によっても二つの状態が完全に1:1で混合してしまう。一方、SCTPモデルでは、二つのスピン状態が完全に縮重していたとしても、その二つの状態間の混合が占有数に反映されるためには時間が必要となる。これはS-T混合速度が超微細相互作用や Δg の大きさに依存することと同じである。また、三重項対においては、交換相互作用が働くため、スピン状態が磁場の影響を受けて変化するためには一度離れる必要がある。これらのことより図4の様なスキームが考えられた。これは完全にラジカル対の磁場効果に対する機構を同じである。図4にスキームに基づくSLE解析により実験結果を再現することに成功した。

[まとめ]

SFに対する磁場効果はラジカル対に対する磁場効果を同様に考えることができる。ラジカル対に対する磁場効果の機構と同様に考えることにより、そのダイナミクスを詳細に検討することができることが分かった。