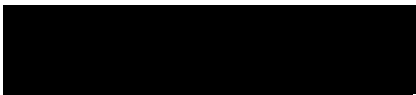


平成 28 年度
若狭研究室 夏の研究会
[第 27 回]

2016 年 9 月 3 日・4 日
群馬県 水上温泉 松乃井



若狭研究室 **OB**

石井 伸治

前山 智明

高篠 鮎人

武田 知也

若狭研究室

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教)

江頭 友衣 (M2)

熊谷 零 (M2)

高橋 伶奈 (M2)

前田 隆宏 (M1)

水野 智久 (M1)

吉田 朋美 (M1)

石川 慶 (B4)

土田 暉 (B4)

長谷川 貴一 (B4)

発表プログラム

1. シングレットフィッションのレベルクロス機構による磁場効果
石川 慶
2. イオン液体中でのケチルラジカル生成
土田 暉
3. ゲルミレンの発生を目指したオクタイソプロピルシクロテトラゲルマンの光化学
長谷川 貴一
4. 光学的手法を用いたゲルマノンの新規発生法の開発
前田 隆宏
5. 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磁気同位体濃縮法の開発
水野 智久
6. ルブレンのシングレットフィッションに対する高磁場効果
吉田 朋美
7. イオン液体中におけるベンゾフェノンの二段階励起光化学
江頭 友衣
8. 芳香族チオケトン結晶の光化学
熊谷 零
9. 三重項増感反応によるゲルミレンの発生とその反応性の検討
高橋 伶奈
10. シングレットフィッションに対する磁場効果の理論的解析
矢後 友暁

シングレットフィッションのレベルクロス機構による磁場効果

B4 石川 慶

【序】 シングレットフィッションは励起一重項状態の分子と基底一重項状態の分子が2つの励起三重項状態の分子になる光化学反応のことである。この反応は一つの光子から二つの励起子を生み出すという特殊な反応であるため太陽電池の変換効率を高めることができると考えられており、近年研究が盛んにおこなわれている。しかし、シングレットフィッションの反応機構はまだ明らかにされていないため太陽電池の応用にも至っていない。私はシングレットフィッションの機構を研究するためシングレットフィッション材料として知られているジフェニルヘキサトリエン(DPH)に磁場を印加し、蛍光強度の磁場効果を観測した。DPHは高磁場領域でレベルクロス機構による蛍光強度の減少(dip)がすでに観測されている^[1]。私はこの dip の位置が分子の配向によって変化するのではないかと考え、この磁場効果の観測を行った。

【実験】 測定にはジフェニルヘキサトリエン(DPH, Figure1)の薄層結晶、結晶を粉末化したものを用いた。LEDによる励起光を365 nm、蛍光の観測波長を460 nmに設定し0~5 Tの磁場効果を観測した。この際分光器の前には460 nmのバンドパスフィルターを装着した。測定の際、試料はAr雰囲気下に置き、チラーを用いて保温ジャケットの温度を20 °Cに設定し測定を行った。

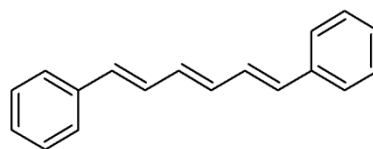


Figure 1. Structure of DPH

【結果と考察】 今回の実験ではFigure2のようなグラフが得られた。R(B)は相対蛍光強度を表しており、ある磁束密度B(T)のときの蛍光強度を0(T)での蛍光強度で割ったものである。このグラフを見ると粉末、結晶の場合それぞれ0.08 T付近に蛍光強度の減少、0.08 T以降に蛍光強度の上昇がみられている。この原因はMerrifieldらによって説明されている^[2]。また、高磁場領域でdipが観測されている。この原因はレベルクロス機構によって説明できる(Figure3)。分子の交換相互作用Jを考慮すると一重項(S)、三重項(T)、五重項(Q)はFigure3のようなエネルギー差を生む。ここに磁場を印加していくとゼーマン分裂によるエネルギー変化が起こる。そして、ある磁場で一重項と三重項、一重項と五重項あるいは三重項と五重項のエネルギー準位が縮退する。これにより異なるスピンの混合が生じ、一重項の割合が一時的に小さくなり蛍光強度の減少が起きる。今回の実験では粉末の場合4.5 Tに大きなdip、2.2 T、3 Tに小さなdipが見られた。また、結晶の場合3 Tに大きなdip、2.2 T、4.5 Tに小さなdipが見られた。このdipの位置はFigure3の3J、4J、6Jがそれぞれ2.2 T、3 T、4.5 Tと一致していると考えている。粉末の場合と結晶の場合でdipの強さに変化が見られたため分子の配向によってレベルクロス機構に変化が見られると予想した。

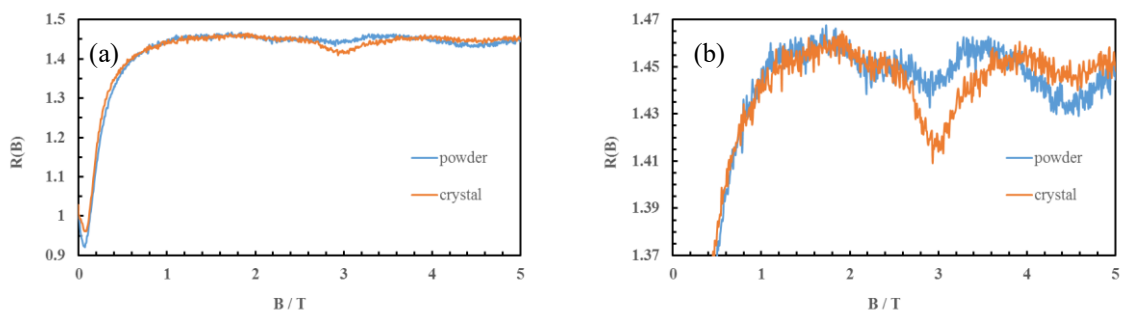


Figure 2(a). Magnetic field effects on fluorescence of DPH.

(b). Enlarged view of Fig. 2(a)

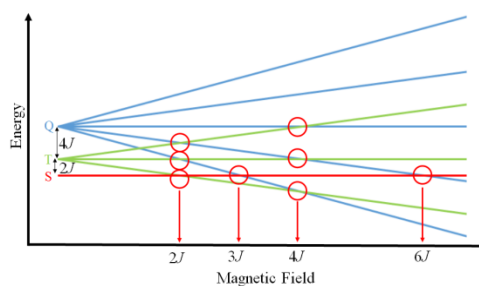


Figure 3. Level cross mechanism on Zeeman splitting

[1] M. Wakasa, M. Kaise, T. Yago, R. Kato, Y. Wakikawa, T. Ikoma, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*,



[2] R. E. Merrifield, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481-498.

イオン液体中でのケチルラジカル生成

B4 土田暉

【序論】

イオン液体とは常温で液体の塩である。低融点の塩として 19 世紀後半より関心がもたれ始め、1990 年代初頭に空気や水に安定な常温溶融塩が報告された¹⁾。近年、その特異な性質より様々な分野で研究がおこなわれている。イオン液体には不揮発性、熱安定性、高デザイン性、ナノスケール構造を作りやすいなど特異な性質がある²⁾。

先行実験ではラジカル対に磁場をかけることでスピン変換の速度が変化し、ラジカルの収量を変化することからイオン液体のナノスケール局所構造を見積もる実験を行ってきた。イオン液体 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)、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)中でのベンゾフェノン(BP)、ジアザビスシクロオクタン(DABCO)系の磁場効果を観測している。

本実験では TBHA TFSI 中でのみ生成するケチルラジカルの生成についての磁場効果の観測を試み、局所構造について考察する。

【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)イミド(TBHA TFSI)を合成し、ヘキサンと水で洗浄し、真空乾燥を行った。BP 10 mM、DABCO 20 mM の TBHA TFSI 溶液を調整し、50°C における過渡吸収測定を行った。励起光には Ne:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)を使用し、検出光源には Xe フラッシュランプを使用した。温度調整には IWAKI CONSTANT TEMPERATURE SYSTEM(CTS-134A)を使用した。

【結果と考察】

Figure1 に 50 °C の過渡吸収スペクトル(BP DABCO in TBHA TFSI), Figure2 に常温の過渡吸収スペクトル(BP DABCO in TBHA TFSI)を示した。530 nm のピークは BP の T-T 吸収によるもので 400 ns ではっきりしてくる 550 nm のピークはベンゾフェノンケチルラジカルによる吸収である。50 °C のスペクトルと 25 °C のスペクトルのケチルラジカルの吸収である 550 nm の吸収を比べると、温度(粘度)によるケチルラジカル生成の有無に違いがないことが見て取れる。また、550 nm の吸収が一定値に近づくまでの時間が異なることがわかる。

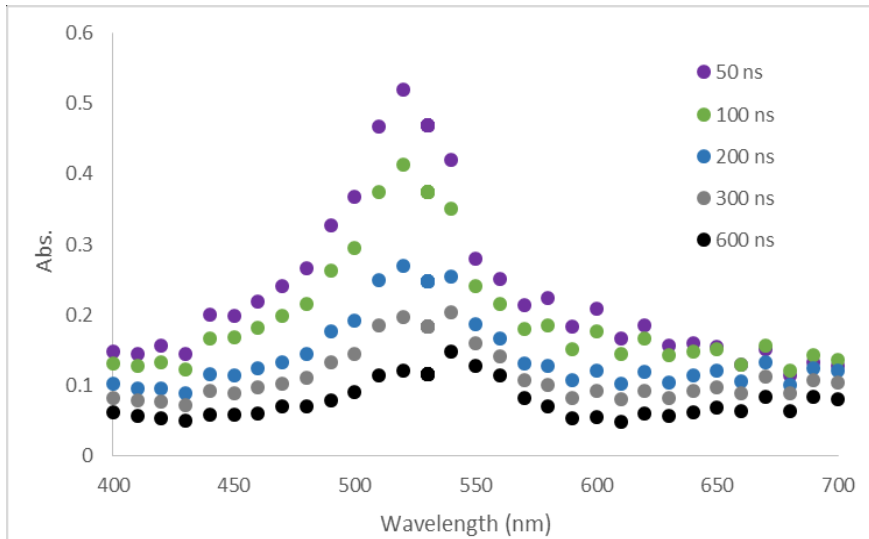


Figure1 : 50 °Cの過渡吸収スペクトル(BP [10 mM] DABCO [20 mM] in TBHA TFSD)

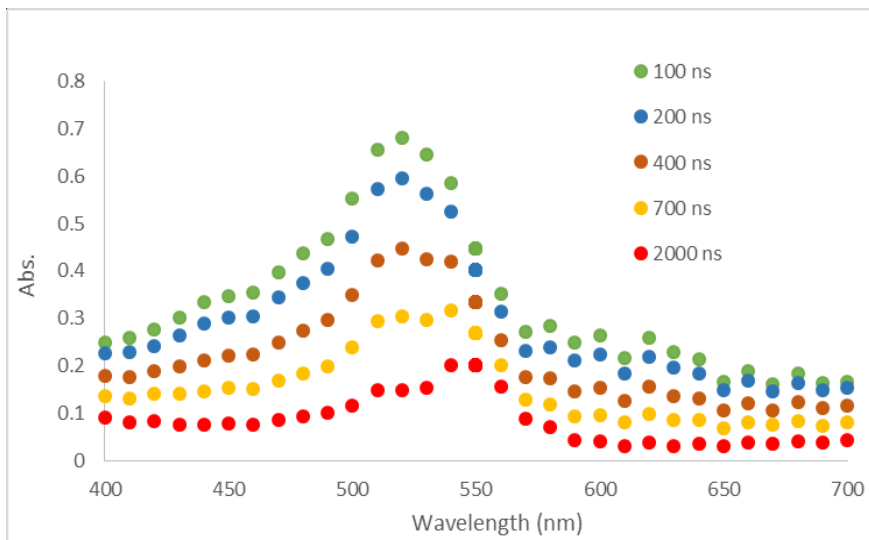


Figure2 : 25 °Cの過渡吸収スペクトル(BP [10 mM] DABCO [20 mM] in TBHA TFSD)

【参考文献】

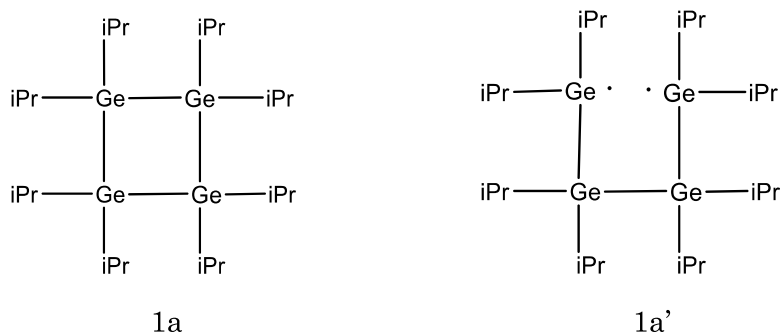
- 1) J.S.Wilkes,M.J.Zawarotko,J.chem.Soc.,Chem.Comm.,1992,965.
- 2)イオン液体研究会監修(西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義 著), ”イオン液体の科学 -新世代液体への挑戦-”, p1-10, 丸善出版(2012)

ゲルミレンの発生を目指したオクタイソプロピルシクロテトラゲルマンの光化学

序論

1 4 族元素間の σ 結合をもつオリゴマーおよびポリマーは光化学的、電気化学的に興味深く、中でも環状ケイ素化合物の光化学特性、反応性は盛んに研究が行われている。対して環状ゲルマニウム化合物の光反応の反応性や反応機構は解明されていない部分が多い。4 員環ゲルマニウム化合物のオクタイソプロピルシクロテトラゲルマン(1a)は光照射により 2 価化学種ジイソプロピルゲルミレンを放出するとされていたが、近年の報告によりテトラゲルマン-1,4-ジイルビラジカル(1a')が発生することが分かった。

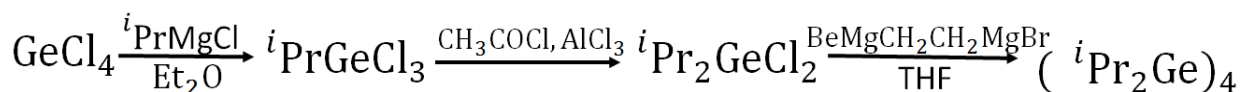
そこで本研究では、オクタイソプロピルシクロテトラゲルマン(1a)に 2 段階励起法を用いてゲルミレンの発生を試みる。



実験

- ・オクタイソプロピルシクロテトラゲルマン(1a)の合成

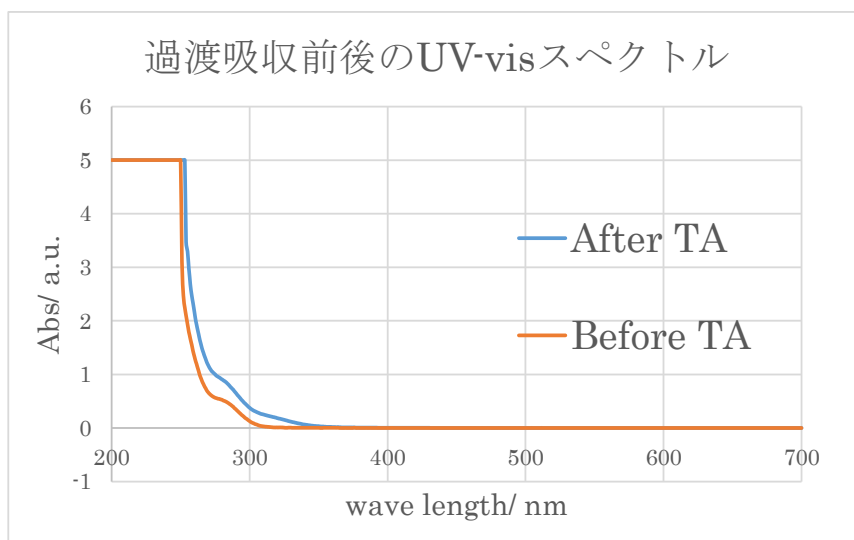
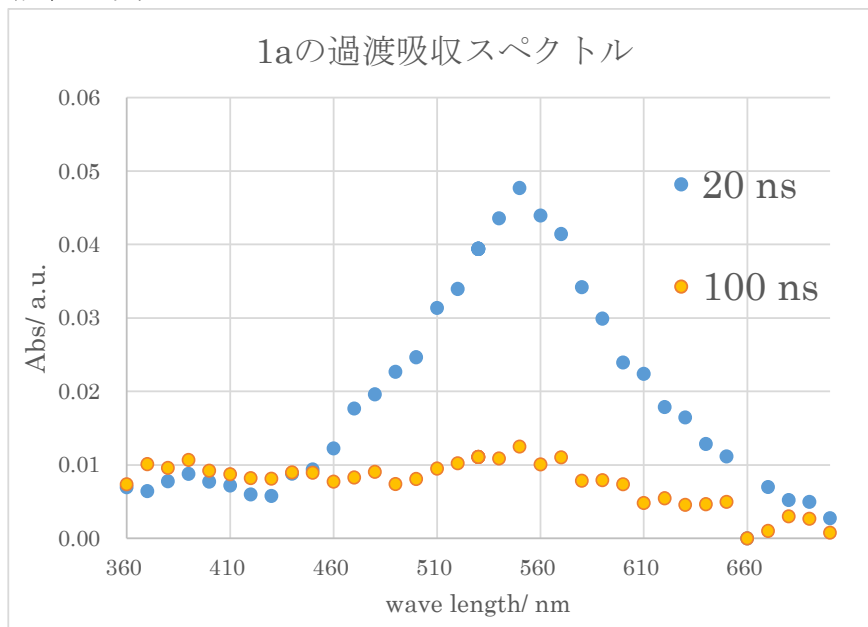
下記の手順に従って 1a を合成する。



- ・オクタイソプロピルシクロテトラゲルマン(1a)の過渡吸収測定

濃度 $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の 1a のシクロヘキサン溶液の過渡吸収測定を行った。Nd:YAG レーザーの 266nm を励起光、キセノンフラッシュランプを検出光とした。

結果・考察



過渡吸収スペクトルの 550 nm 付近に吸収が見られることから、これが光照射により発生するピラジカル 1a'の吸収であり、2段階目の励起光の波長として第2高調波(532 nm)を用いれば、ゲルミレンが発生すると予想される。

参考文献

- [1]M.Wakasa,Y.Takamori et al.Organometallics,2007,692,2855-2860.
- [2]高森裕也、修士論文(2005)

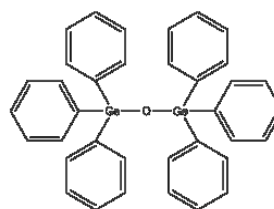
光学的手法を用いたゲルマノンの新規発生法の開発

M1 前田隆宏

【序言】 14 族元素である炭素，ケイ素，ゲルマニウム，スズ，鉛は高いデザイン性や反応性を持つことが知られている．特に高周期 14 族元素であるケイ素，ゲルマニウムは炭素とは異なる性質や反応性を示し，その特異な性質から，化学結合や化学反応のメカニズムを解明する上で重要であると注目されている¹⁾²⁾．

近年松尾らによって非常に高い置換基である Eind 基を用いたヘビー級ケトンであるゲルマノンの単離・精製が報告された³⁾．このゲルマノンは通常ケトンと反応しないアセトンや二酸化炭素と反応することが報告されている．本研究ではより小さい置換基を用いたゲルマノンを光学的手法を用いて発生させることを目的として，アリールジゲルマノキサンの光化学反応の検討を行った．

【実験】 アリール基としてフェニル基を用いたヘキサフェニルジゲルマノキサンの合成を行った．ナノ秒過渡吸収法および捕捉剤を用いた定常光照射実験によりヘキサフェニルジゲルマノキサンの光化学反応性の検討を行った．ゲルマノンの前駆体と考えられるトリフェニルゲルモキシラジカルが 360



nm 付近に吸収を持つことから二段階目の励起光として Nd-YAG レーザーの第 3 高調波 (355 nm パルス幅:5 ns) を励起光とした二段階励起実験を行った．

【結果と考察】 ヘキサフェニルジゲルマノキサンのシクロヘキサン溶液に Nd-YAG レーザー第 4 高調波を照射したところ，320 nm 付近及び 360 nm 付近に吸収のピークが見られた (Fig 1)．捕捉剤として四塩化炭素を添加し，それぞれの波長において減衰の測定をしたところ，320 nm において減衰の変化が見られたが，360 nm においては変化がみられなかった (Fig2)．また，捕捉剤としてイソプレンを添加すると，360 nm において減衰曲線の変化

が見られた(Fig 3). これらの結果から, 320 nm における吸収極大はゲミルラジカルによるものであり, 360 nm における吸収極大はゲルモキシラジカルによるものと帰属した.

二段階目の励起光を 355 nm とし二段階励起実験を行ったところ, 400 nm において, 二段階目のレーザーが照射した瞬間から吸光度の上昇が観測された.

新しく観測された 400 nm における吸収を帰属するために四塩化炭素を添加して細く実験を行った. この結果から, 新しく現れた成分は四塩化炭素で補足できると言える.

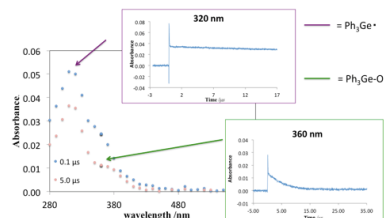
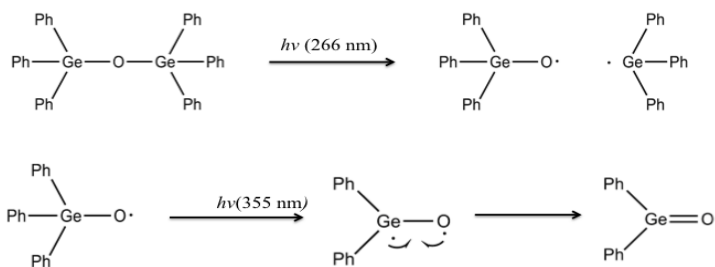


Fig1. Spectrum data and 360 nm

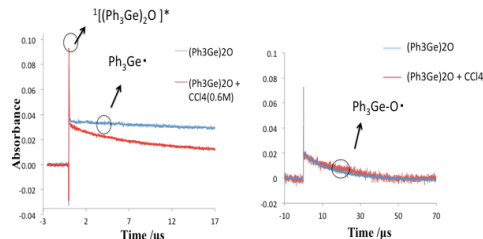


Fig2. Changes in the decay curve of 320 nm

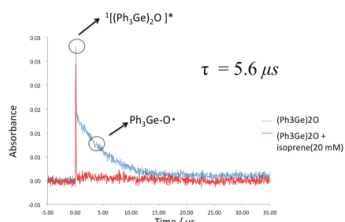


Fig3. Changes in the decay curve of 360 nm

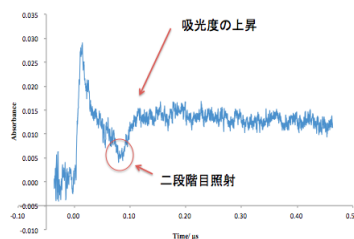


Fig4. Decay curve of 400 nm(two laser extitation)

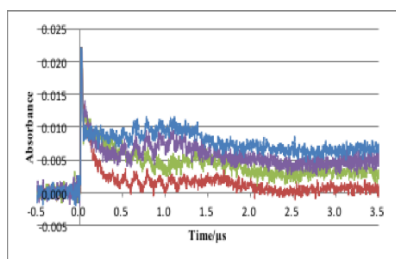


Fig.5

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開発

M1 水野 智久

【序論】一般的な同位体の濃縮は、質量差に基づく性質の差によって行われるため、重原子ほど性質の差が小さくなり濃縮が困難である。そこで、新たな濃縮法として核スピンの差(磁気同位体効果)を利用した濃縮法が研究されてきた。そのなかでも収量検出磁気共鳴(RYDMR)の原理を応用し、光反応で生じる三重項ラジカル対にマイクロ波を作用させスピン変換を制御するという手法は、片方の同位体のみをラジカルの準位選択的に濃縮できることが報告⁽¹⁾されているが、生成物の単離はいまだ報告されていない。本研究室では、岩見らによって磁気同位体濃縮に関して研究⁽²⁾が行われており、反応生成物の単離が報告されているが、濃縮効果は得られていない。

今回の報告では、Brij35 ミセル水溶液中におけるベンゾフェノンの水素引き抜き反応(Fig 1)において、結合生成物収量に対する磁場効果および、マイクロ波の照射位置の確認のため、時間分解 ESR を測定したので報告する。

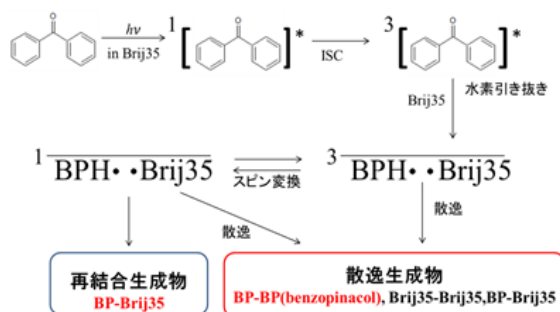


Fig 1. 本研究で用いる反応系

【実験 1】再結合生成物収量に対する磁場効果の測定

ベンゾフェノン 1 mM, Brij35 50 mM の水溶液をフローさせながら反応を進行させた。励起光には Xe ランプの定常光を使用した。照射光を 330 nm 以下の波長を遮断するフィルターに透過させることで二次反応の可能性を排除した。再結合生成物の分離・定量には、GPC カラムを用い、観測された収量変化から再結合生成物収量に対する磁場依存性を求めた。

【結果と考察】

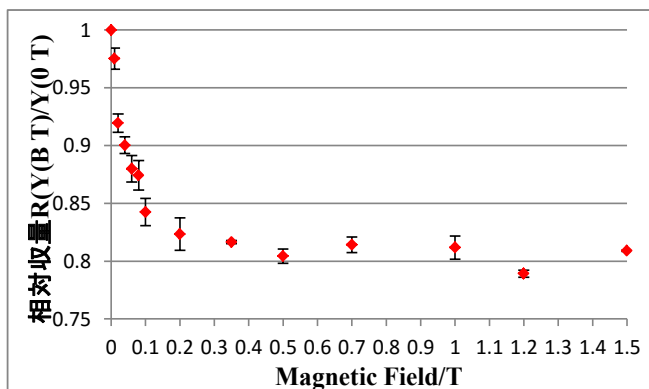


Fig 2. 再結合生成物収量に対する磁場効果

Fig 2 より、磁場の印加とともに再結合生成物の収量が減少する磁場効果が発現しており、同位体濃縮を試みる磁場付近である 3500 G では 18.4 % 程度の磁場効果が生じることが明らかとなった。

【実験2】時間分解 ESR 測定

ベンゾフェノン 1 mM, Brij35 50 mM の水溶液を $\phi 0.75$ の ESR 管にフローしながら反応を進行させた。励起光には Nd:YAG LASER の第 4 高調波(266 nm)を使用した。マイクロ波には、9.539241 GHz, 1.006 mW の連続波を用いた。

【結果と考察】

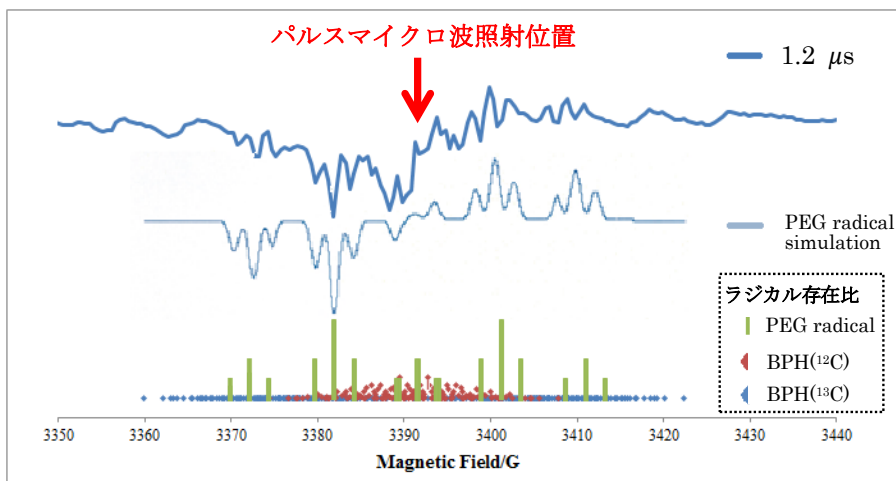


Fig 3. 励起後 1.2 μs 後の時間分解 ESR スペクトル

Fig 3 には励起後 1.2 μs 後の時間分解 ESR スペクトルのほかに、PEG radical(Brij35 radical) のスペクトルシミュレーションと反応途中で生成する PEG radical, ベンゾフェノンケチルラジカル BPH(^{12}C , ^{13}C はカルボニル炭素の質量数)の存在比を示した。シミュレーションとの比較により、信号の位置はよく再現されていることが分かった。ラジカルの存在比とスペクトルの比較により、 \downarrow 赤矢印の周波数が BPH(^{12}C)由来の信号の中央であり、この位置にパルスマイクロ波を打ち込むことで同位体濃縮を試みる事が可能であることが分かった。

今後の予定

- ・パルスマイクロ波効果の検討
- ・ベンゾピナコールの単離・収集
- ・GC-MS 装置を用いた同位体比測定 of 検討

参考文献

- (1)Okazaki, M; Toriyama, K, *J.Phys.Chem.*, 99, 489(1995).
- (2)岩見法之, 修士論文(2011)

ルブレンのシングレットフィッシュョンに対する高磁場効果

M1 吉田 朋美

【序】シングレットフィッシュョン (SF) とは、有機分子において、光励起によって生じた一重項励起子が、隣接する基底状態の分子に励起エネルギーを分け与えて、2つの三重項励起子になる現象である。この現象によって1つの光子から2つの励起子を得ることができるという点で、太陽電池の高効率化が期待されており、光化学および光物理学分野で現在盛んに研究が行われている[1]。SF過程は磁場効果を示すことが知られている。SFのメカニズムについて、磁場効果から解明の試みがなされてきた[2]。SFに対する磁場効果のメカニズムの基礎は Merrifield らによって 1970 年代に確立された[3]。これまでの磁場効果の研究では電磁石が用いられ、磁場の範囲は 2 T 以下に限定されていた。そこで詳細な SF のメカニズムの解明を目指して、蛍光に対する 5 T までの高磁場効果を観測しておりこれまで、DPH の高磁場効果から SF のメカニズムに関する新たな知見を得ることができた[4]。

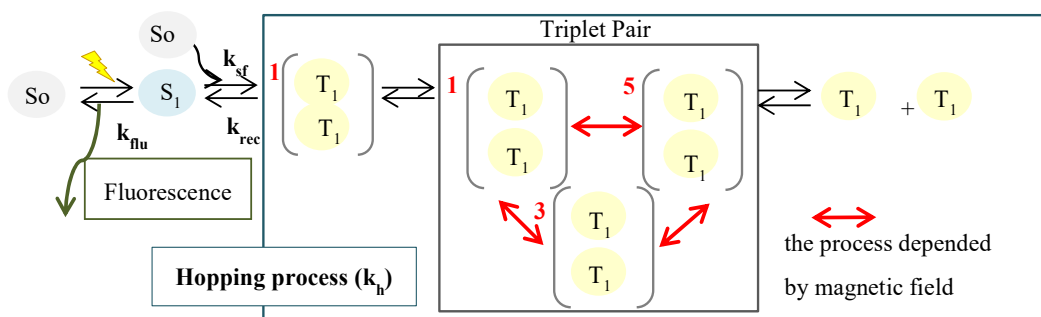


Figure 1. Kinetic model of SF.

SF過程 (Figure 1) では、スピン禁則制に従って一重項励起子から一重項性の三重項対が形成されることが知られている。逆過程もこの規則に従い一重項性の三重項対から一重項励起子へ遷移 (再結合) すると蛍光を発する。三重項対は 9 つのスピン状態を有しており、磁場によってこれらの固有状態が変化することで、一重項性から他の多重度への変換確率も変化する。上記の通り、SF および再結合過程はスピン禁則制に従うので、三重項対が一重項性以外の多重度を持つと再結合をすることができない。つまり、磁場効果を受けるのは三重項対のスピン状態であるが、スピン禁則制によって再結合過程にこの効果が反映されるため、蛍光に磁場効果が発現する。従って、磁場印加に対する蛍光強度を測定することで、SF に対する磁場効果の観測を行うことができる。

本報告では、SF 材料として知られているルブレン (Figure 2) の蛍光に対する高磁場効果から SF のメカニズム解明を目指した。

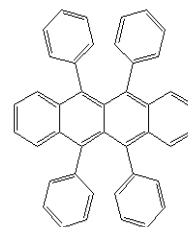


Figure 2. Rubrene

【実験】 0-5 T の磁場印加を行うことのできる超電導マグネット (SCM) を用いて、ルブレン粉末 (Aldrich, 昇華精製グレード) の磁場印加に対する蛍光強度の測定を行った。粉末の励起および蛍光スペクトルから、励起波長を 530 nm, 観測波長を 640 nm に設定した (検出側にバンドパスフィルターを使用)。また、試料の励起は LED ランプを使用した。試料は、試料を乗せた台座を先端に挟みこんだ励起・検出用のファイバーの束を、SCM 内に挿入された保温ジャケット (20 °C) に入れて設置した。また、試料の劣化を防ぐため測定はアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】

ルブレンと DPH[4]の蛍光に対する磁場効果を **Figure 3** に示す。DPH との比較から、ルブレンの磁場効果が 5 T までで飽和していないことがわかった。5 T まで飽和していないということは、この磁場まではゼーマン分裂によるスピン状態の解離が十分でなく、スピン変換が起こることであるため、ルブレンにおいては三重項対の寿命が長いことが考えられる。三重項対の寿命が長いことからスピン緩和の効果の寄与[5]が考えられた。スピン緩和を考慮したものとしていないもの the stochastic Liouville equation (SLE) 計算から、ルブレンではスピン緩和の寄与が DPH よりも大きいことが分かった(**Figure 4**)。

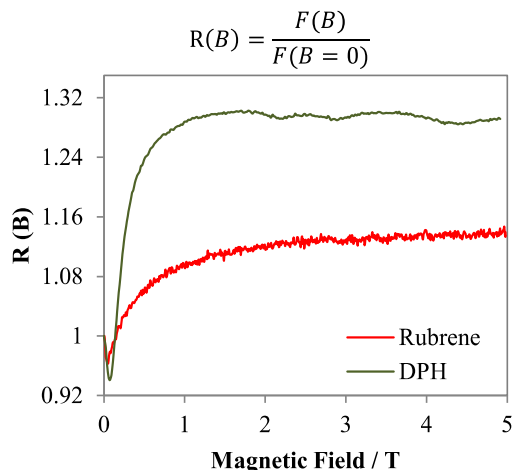


Figure 3. Magnetic field effects on the yield of the excited singlet state in rubrene and DPH.

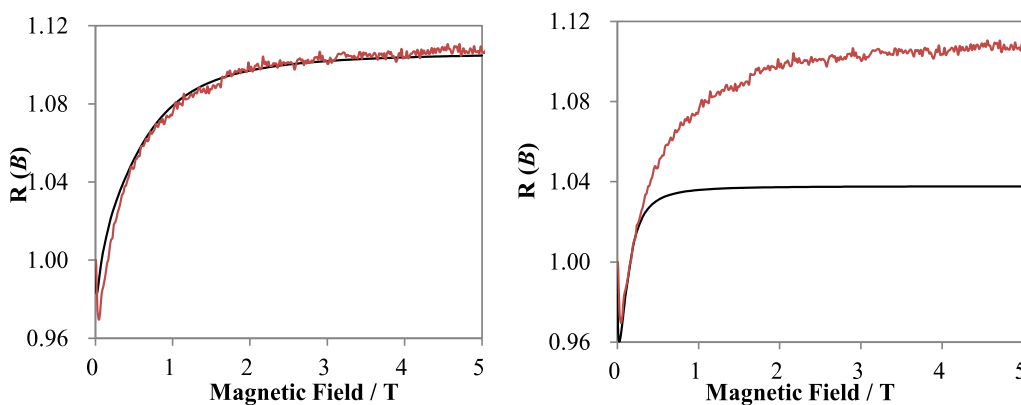


Figure 4. MFEs on the yield of the excited singlet state calculated by using the stochastic Liouville equation (black line) together with the experimentally observed MFE (red line). For left black line spin relaxation is taken into account, whereas for right one isn't.

[1] M. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.
 [2] G. B. Piland, J. J. Burdett, R. J. Dillon, C. J. Bardeen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2312-2319
 [3] R. E. Merrifield, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481-498.
 [4] M. Wakasa, M. Kaise, T. Yago, R. Kato, Y. Wakikawa, T. Ikoma, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25840-25844
 [5] V. V. Tarasov, G. E. Zorinians, A. I. Shushin, M. M. Triebel, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 58-64

イオン液体中におけるベンゾフェノンの二段階励起光化学

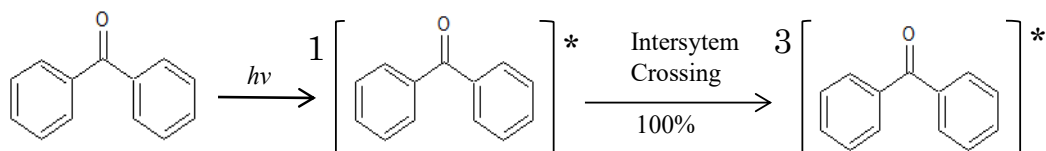
M2 江頭友衣

【序論】

励起状態にある分子や不対電子をもつラジカルは非常に反応性に富む反応中間体であるとして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。項励起状態は直ちに内部変換してしまう為その性質を測定する事は困難である。しかし励起ラジカルは種類によっては過渡吸収測定で反応性を測定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で二段階過渡吸収測定を行った報告がある。その論文では水素引き抜き能力やハロゲン引き抜き能力の著しい上昇が報告された。

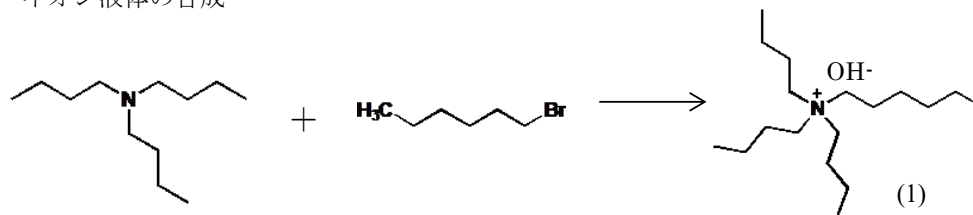
一方イオン液体とは有機的なカチオン・アニオン分子からなる常温で液体の塩である。不揮発性、電気伝導性、高い熱安定性などのいくつかの**特異な特性**を持っており、多くの分野で注目されている。当研究室でも様々なイオン液体の研究が行われてきたが、N,N,N-トリブチル-N-ヘキシルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TBHA TFSI)中において光励起によってベンゾフェノン(BP)の水素引き抜き反応が起こることが確認された。

この先行研究から本研究ではイオン液体中においてベンゾフェノンの二段階励起を行いイオン液体中での励起状態ベンゾフェノンケチルの挙動について観測を行う

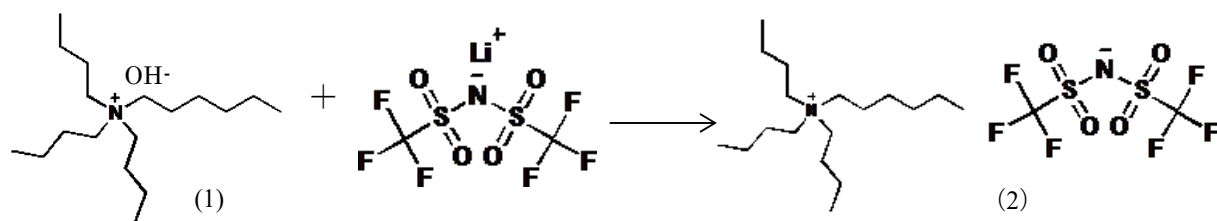


【実験】

- ・イオン液体の合成



脱水アセトニトリル中でトリブチルアミン(0.126 mol)に対して1-ブロモヘキサンを1当量作用させ、加熱還流を行うことで N,N,N-トリブチル-N-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド(TBHA OH)(1)を得た(0.116 mol, 収率 92%)



得られた TBHA OH をイオン交換水 100 mL に溶かし、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li TFSI)を 1 当量イオン交換水 100 mL に溶かした溶液と混ぜ合わせて室温で攪拌し N,N,N-トリブチル-N-へ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)(2)を合成した。

Fig.1 に合成したイオン液体の UV-vis スペクトルを示す。イオン交換水、ヘキサン、活性炭で洗浄を行うことで 250-350 nm における吸収帯が減少し不純物を取り除けたことが確認できた。また 355 nm 付近に吸収帯をもっていないことから BP の過渡吸収測定に問題なく使用出来ると考えられる。

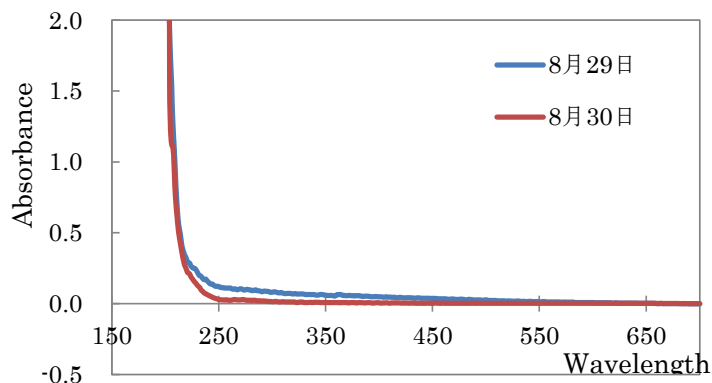


Fig.1 TBHA TFSI の UV-vis スペクトル

【今後の予定】

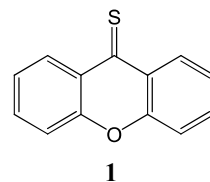
合成によって得られたイオン液体を用いて BP の二段階励起測定を行う。また BP のアルコール中、ミセル中での二段階励起測定の結果と比較する。イオン液体中のみでの特異な反応が得られた場合それについての考察を行う。

【参考文献】

- [1] M. Sakamoto et al. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 8147-8150
- [2] M. Sakamoto et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2452-2458
- [3] 武田知也, 高粘度イオン液体中での電子移動反応と水素引き抜き反応に対する磁場効果の比較、学士論文, 2016

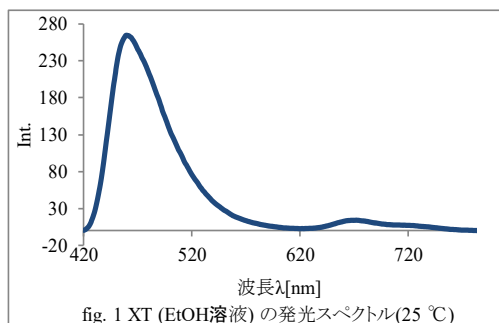
序論

芳香族チオケトンは、硫黄原子の重原子効果により励起三重項状態を精製しやすく、溶液中において、室温で燐光を発する、第二励起一重項状態 (S_2) から蛍光を発するなどの特異な性質が知られている¹⁾。しかし、芳香族チオケトンの結晶における発光特性は未だに報告されていない。そこで



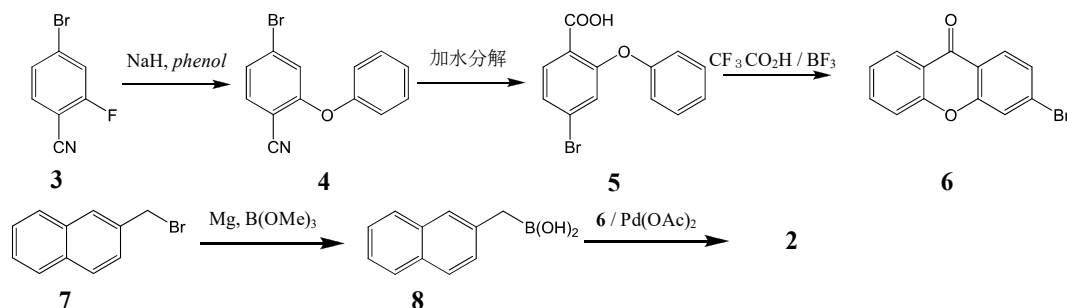
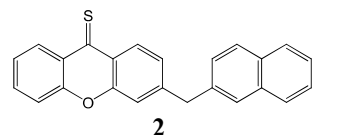
本研究では、結晶状態での芳香族チオケトンの発光特性について明らかにすることを目的とする。

芳香族チオケトンであるキサントン (XT) **1** の発光スペクトル (25 °C, エタノール中) を Fig. 1 に示す。470 nm 付近に S_2 からの発光, 690 nm 付近に T_1 または S_1 からの発光が見られる。これに対して、結晶状態の XT は、発光を観測することができなかった。そこで、XT 分子内に蛍光分子を導入することで、芳香族チオケトン結晶の発光特性を調査することとした。



実験

XT 分子内に蛍光を発する分子であるナフタレンを導入した **2** を目的物質として Scheme 1 に従って合成を行った。



4- ブロモキサントン **6** とボロン酸 **8** をカップリングさせ、**2** を得る。

結果と考察

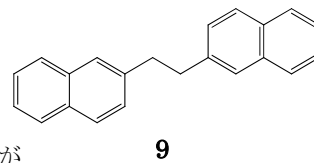
4- ブロモキサントン **6** の合成²⁾

フェノールに NaH を作用させてフェノキンドとした後、4- ブロモ - 2 - フルオロベンジニトリル **3** と反応させ、ジフェニルエーテル **4** を得た。これを NaOH 存在下で加熱し、カルボン酸 **5** とした。こ

れに対してトリフルオロ酢酸と三フッ化ホウ素を作用させ、4-ブロモキサントン **6** を得た。

ボロン酸 **8** の合成

-78 °C, アルゴン雰囲気下で、2-ブロモメチルナフタレン **7** に対して n-ブチルリチウムを作用させてリチオ化し、トリメキシボランと反応させ、ボロン酸 **8** の合成を試みたが、リチオ体によるベンジル位への求核により、主生成物として 1,2-ジフェニルエタン **9** が生成した。



求核性を弱めるため、n-ブチルリチウムの代わりにマグネシウムを用いて反応を行ったが、同様に **9** が生成してしまった。この原因はベンジル位の反応性の高さによるものと考えられる。今後、マグネシウムへの **7** の滴下速度と反応温度を考慮して **8** の合成を試みる。

参考文献

- 1) Kumar, CV.; Qin, L.; Tang, Das, PK. *J. Chem. Soc.* **1984**, *80*, 783-793.
- 2) Tricyclic delta - opioid modulators. US 20110245291 A1

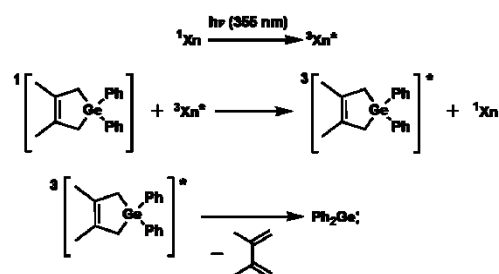
三重項増感反応によるゲルミレンの発生とその反応性の検討

M2 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¹⁾. 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, 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.



Scheme.1 三重項増感反応によるゲルミレンの発生

【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増感剤の T-T 吸収波長における減衰を測定し, そしてその解析から $^3\text{Xn}^*$ から **1** へのエネルギー移動における速度定数を算出した.

1. acetonitrile 溶液中での速度定数

Xn 14 mM と濃度が 0, 1.16, 3.79, 6.16, 8.22 mM の **1** を溶質とする acetonitrile 溶液をそれぞれ調製し, 630 nm における減衰曲線を測定後, その変化を見た. そこから, $[\mathbf{1}]$ vs $k_{[\text{Xn}]_{\text{decay}}}$ のグラフを作成し, 速度定数を決定した.

第三高調波(355 nm)を用い, 積算 100, 連続 20, インターバル 2 で測定を行った.

2. benzene 溶液中での速度定数

Xn 8 mM と濃度が 0, 1.50, 3.08, 5.33, 7.19 mM の **1** を溶質とする benzene 溶液をそれぞれ調製し, 650 nm における減衰曲線を測定後, その変化を見た. そこから, $[\mathbf{1}]$ vs $k_{[\text{Xn}]_{\text{decay}}}$ のグラフを作成し, 速度定数を決定した.

第三高調波(355 nm)を用い, 積算 100, 連続 20, インターバル 2 で測定を行った.

【結果と考察】

1. acetonitrile 溶液中での速度定数 $k = 2.62 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

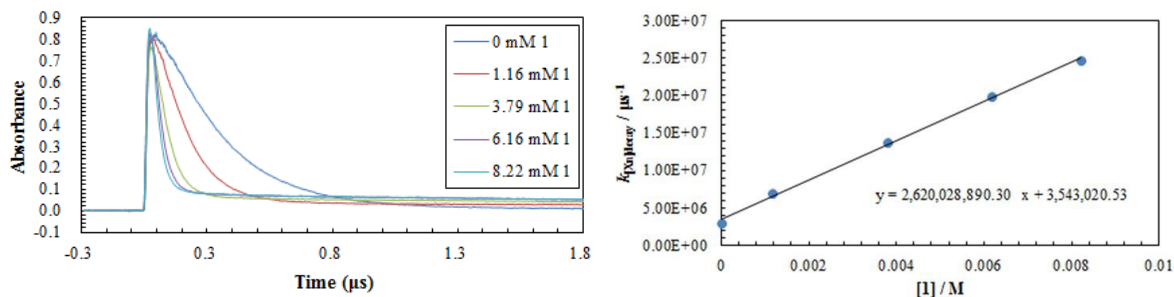


Figure.1 Xn(14 mM)と germacyclopentene(1) (0, 1.16, 3.79, 6.16, 8.22 mM)の 630 nm における減衰曲線 (左)

Figure.2 $[1]$ vs $k_{[\text{Xn}]_{\text{decay}}}$ (右)

2. benzene 溶液中での速度定数 $k = 1.57 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

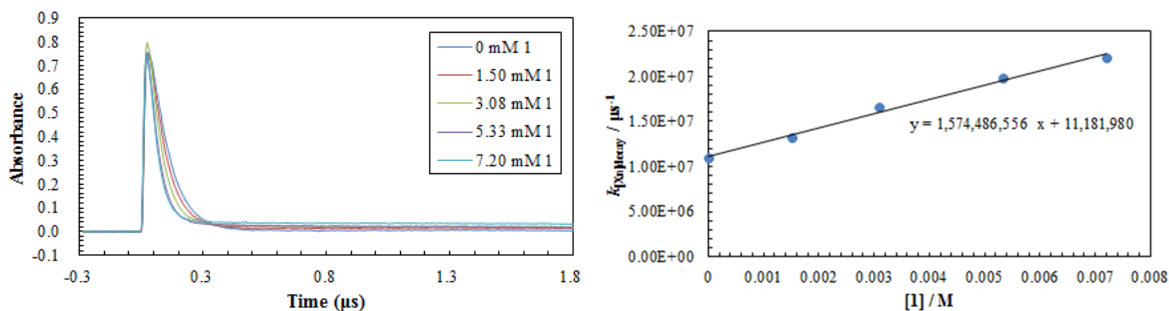


Figure.3 Xn(8 mM)と germacyclopentene(1) (0, 1.50, 3.08, 5.33, 7.19 mM)の 650 nm における減衰曲線 (左)

Figure.4 $[1]$ vs $k_{[\text{Xn}]_{\text{decay}}}$ (右)

過去の過渡吸収スペクトル測定で 500 nm 付近に germylene と予想される吸収が観測された, acetonitrile 溶媒と benzene 溶媒において $^3\text{Xn}^*$ から **1** のエネルギー移動の速度定数を得た. しかし, $^3\text{Xn}^*$ と **1** が反応していることは明らかであるが, acetonitrile 溶媒中の反応は溶媒が極性溶媒であるため, 電子移動反応である可能性も高く, 一概にはエネルギー移動による速度定数とは言えない. このことから, 2 つの溶液において, **1** の濃度変化による減衰曲線の移り変わりや速度定数の差は, それらが電子移動反応であるかエネルギー移動反応であるかにも関係していると予想する.

【今後の予定】

- ・ 捕捉剤添加によるゲルミレンの捕捉 (trans-3-hexene 等)
- ・ 捕捉後の化合物の同定

【参考文献】

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

シングレットフィッションに対する磁場効果の理論的解析

(埼玉大院・理工) □矢後 友暁・若狭 雅信

Theoretical analysis on magnetic field effects on singlet fission

(Saitama Univ.) YAGO, Tomoaki; WAKASA, Masanobu

Abstract: Singlet fission (SF) results in the formation of triplet pair (TP) in organic crystals. Although the SF processes have been known to show the remarkable magnetic field effects (MFEs) on their efficiencies, the MFE study on SF has been entirely left behind by MFE study on radical pair (RP) due to the strict limitation of the materials which must be satisfied the energetic condition that the energy of the excited singlet state must be two times or more higher than the energy of the excited triple state. In this contribution, we apply a RP model to the analysis of MFE on TP generated by SF with a replacement of the spin Hamiltonian to describe the spin dynamics in TP. The experimentally observed MFE on SF can be well reproduced by our model, suggesting the RP model is available for the analysis of spin dynamics during the SF event.

【序】有機結晶中のシングレットフィッション (Singlet fission: SF) により、一つの励起一重項から三重項対 (Triplet pair: TP) が生成する。[1] 三重項の電子スピンの相互作用することにより、TP は一重項、三重項、五重項のスピンの状態を持つ。励起一重項から一重項 TP への遷移は、スピンの状態が変化しないスピン許容遷移である。そのため、励起一重項のエネルギーが励起三重項のエネルギーの2倍以上というエネルギー条件を満たした場合、SF は速やかに進行する。SF が進行する有機結晶においては、蛍光強度が磁場の効果を受けることが知られている。[1] この蛍光に対する磁場効果 (MFE) は、SF によって生じた TP のスピンの状態に対する MFE およびスピン選択的な三重項融合 (Triplet fusion: TF or T-T annihilation) によって説明される。SF が効率よくおこる材料は非常に限られており、これまでの SF が関連する MFE は古典的な Merrifield のモデルにより解析されてきた。[2]

一方、ラジカル対 (RP) が中間体として生成する光化学反応に MFE が表れることはよく知られている。[3] RP は、光合成系、有機太陽電池、電子受容体-供与体連結系、ミセル中の光化学反応など様々な反応系で観測することができる。そのため、MFE を含めた RP の研究はこれまで盛んに行われてきており、実験方法や理論など蓄積された知識が豊富にある。この RP での MFE モデルを SF に対する MFE の解析に応用できれば、これまで RP 研究で得られた知見を SF 研究に活用することができる。そこで本研究では、RP モデルを用いて、SF で生じた TP のダイナミクスに対する MFE の解析を行った。

【モデル】Pedersen と Freed の RP モデル[4] に基づいた統計リウビル方程式を用いて解析を行った。[5] (図1) はじめに SF によって近接した TP が生成する。RP と同様この SF 過程は磁場の効果を受けない。生成した TP においては、交換相互作用 (J) が働くため、スピンの状態は磁場の効果を受けず、SF 直後の TP のスピンの状態は常に一重項である。その後、三

重項の拡散により TP の距離が離れると、 J が小さくなり一重項 TP の一部が三重項または五重項 TP に変換される。このスピン変換過程が磁場の影響を受ける。磁場がない条件ではスピン変換が効率よく起こるため、一重項 TP の占有数が減少する。一方、大きな磁場が印加されている場合には、スピン準位のゼーマン分裂によりスピン変換が抑制される。そのため、TP は一重項状態に留まりやすくなる。拡散によって離れた TP は、さらなる拡散により孤立した三重項になるか、または再び近づき近接した TP となる。この TP のスピン状態が一重項であれば TF がスピン許容となり効率よく進行する。このスピン選択的な TF により、離れた TP でのスピン変換過程が励起一重項の占有数に反映され蛍光強度に磁場効果が表れる。

【結果と考察】上記のモデルを用いて、ジフェニルヘキサトリエン結晶において観測された磁場効果を解析した。実際に観測された蛍光の減衰過程に対する磁場効果（時間分解測定）および蛍光強度に対する磁場効果（定常状態測定）をモデル計算により再現することができた。このことは、RP モデルが TP の MFE の解析に適用可能であることを示している。次に MFE の大きさが SF のパラメータにどのように依存しているかを明らかにするため、様々なモデル計算を行った。図 2 に蛍光強度に対する磁場効果 (@5 T) の三重項励起子の拡散速度依存性を示す。MFE の大きさは、ある拡散速度において最大となることがわかる。今回用いたパラメータセットにおいては、拡散速度が TF 速度の 1/10 程度の場合に MFE が最大となった。拡散が遅すぎる場合や速すぎる場合には MFE の大きさは減少する。このように RP モデルの適用により、TP に対する MFE の特性を明らかにすることができた。また、MFE データを解析することにより SF ダイナミクスのパラメータを決定することができる。MFE 測定が SF 研究において非常に有用であることが示された。

[1] Smith, M.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891-6936.

[2] Merrifield, R. E. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481-498.

[3] Rodgers, C. T. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 19-43.

[4] Pedersen J. B.; Freed, J. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *58*, 2746-2762. and *ibid*, **1971**, *59*, 2869-2885.

[5] Wakasa, M.; Kaise, M.; Yago, T.; Katoh, R.; Wakikawa, Y.; Ikoma, T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25840-25844.

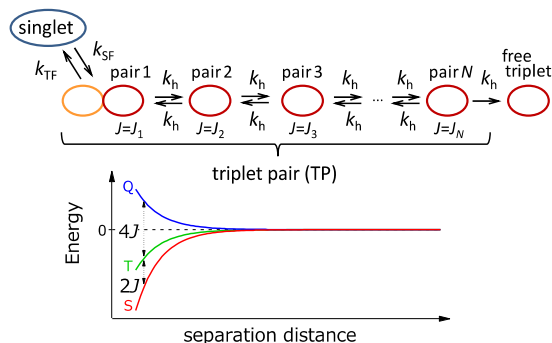


Figure 1: Triplet pair model used in the present study [5].

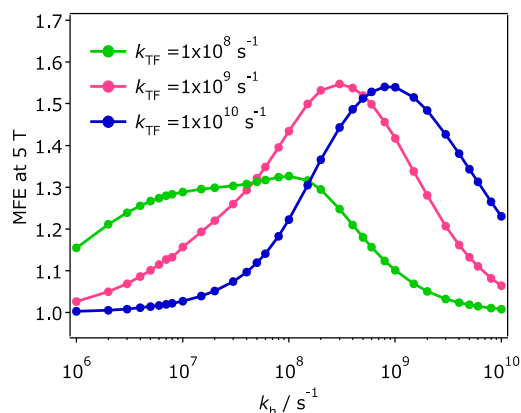


Figure 2: Triplet hopping rate (k_h) dependences of magnetic field effects on fluorescence intensities at 5 T obtained by model calculations.