

平成28年度
若狭研究室 冬の研究会
[第 28 回]

2017年1月21日・22日

静岡県 伊豆長岡温泉 香湯楼井川

参加者

坂口 喜生

若狭研究室 OB・OG

石井 伸治

前山 智明

田中 深雪

岡田 倫英

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 滯 (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における相関三重項対の構造解析
石川 慶
2. 高粘度イオン液体中での磁場効果
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
前田隆弘
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
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測定 of 総括と合成
吉田 朋美
7. イオン液体 TBHA TFSI 中のベンゾフェノンの磁場効果測定
江頭 友衣
8. 芳香族チオケトンの発光特性と磁場効果
熊谷 漣
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. 三重項対の再結合過程に対する磁場効果の異方性
矢後 友暁

2017.1.21

シングレットフィッションにおける相関三重項対の構造解析

B4 石川 慶

【序論】 シングレットフィッション(SF)とは励起一重項分子が隣接した基底一重項分子にエネルギーを分け与えて二つの励起三重項を生じる反応である。SF過程においては一つの光子から二つの励起子が生じる。そのためSFの利用による太陽電池の変換効率の向上が期待されている。しかし、SFの機構は未だ解明されておらず、太陽電池への応用も実用化には至っていない。SFの機構を解明するためにはSFによって生じる反応中間体の相関三重項対の構造を決定する必要がある。しかし、相関三重項対は生成後ホッピングにより、すみやかに遠隔の三重項対になってしまうため、現在相関三重項対の構造を決定する手法は確立されていない。本研究では磁場効果測定から相関三重項対を特定するための解析を行っている。高磁場領域において生じるレベルクロスによる磁場効果の異方性を観測し、磁場効果を引き起こしている相関三重項の構造を決定することができた。

【実験】 測定には斜方晶ジフェニルヘキサトリエン(DPH, Figure1)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。磁場効果は 3J の Dip が一番大きくなることを 0° とし、そこから結晶面内に 30° ,60° ,90° 回転させたときの磁場効果を測定した。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、試料は保温ジャケット内に置き、チラーの温度を 20 °C に設定し測定を行った。

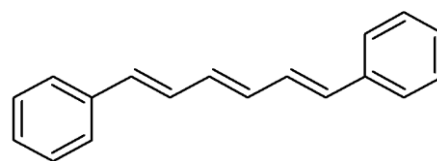


Figure 1. ジフェニルヘキサトリエン

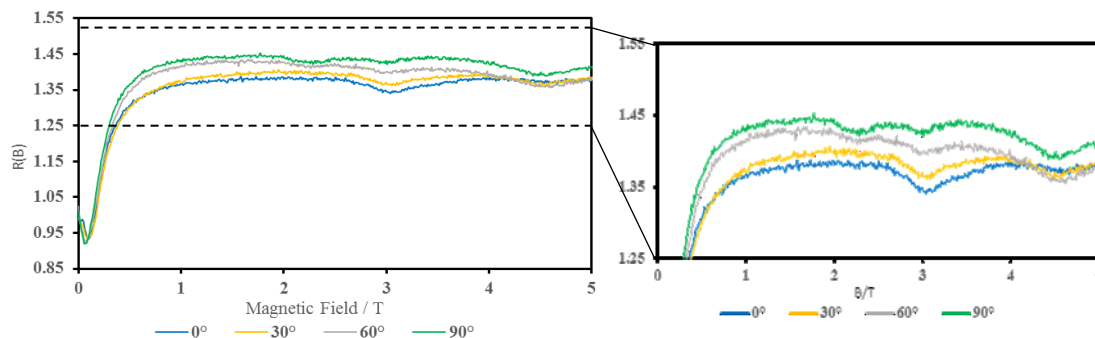


Figure 2. 磁場効果の異方性

【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、ある磁場 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¹⁾。また、高磁場領域で蛍光強度の減少(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²⁾。結晶の SF 物質を用いて生じたレベルクロスによる磁場効果は異方性がある。この異方性は励起三重項の双極子相互作用による影響が大きい。得られた磁場効果のグラフの R(B)が一番大きいところをすべての角度で同じにすると Figure3 のような Dip を比較したグラフができる。それぞれの角度で Dip のパターンは異なっている。例えば 0° のときは 2.2 T, 4.5 T の Dip はほぼゼロに等しいが、3.0 T での Dip は大きく生じている。このレベルクロスによる磁場効果は双極子相互作用による影響が多いことから計算により双極子相互作用テンソルを実際の結晶構造のパラメーターに合わせて回転させて、得られた磁場効果がどの相関三重項対から生じたものかを解析した。その結果、相関三重項対は Figure4 の構造であると特定できた。

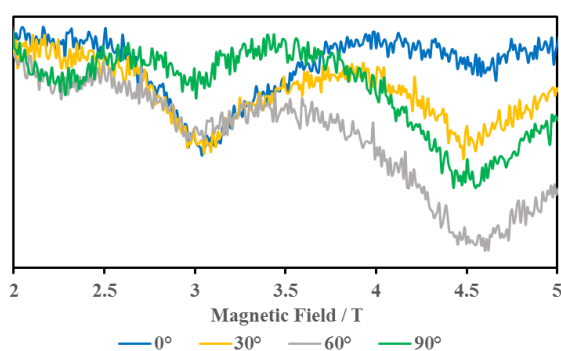


Figure 3. 磁場効果の異方性(Dip の大きさを比較)

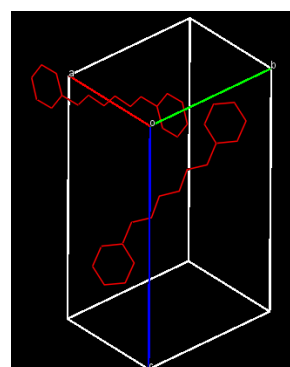


Figure 4. 今回特定した相関三重項対

1) R. E. Merrifield, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 481–498.

2) M. Wakasa, M. Kaise, T. Yago, R. Kato, Y. Wakikawa, T. Ikoma, *J. Phys. Chem.*

C. **2015**, *119*, 25840–25844.

高粘度イオン液体中での磁場効果

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)、ジアザビスクロオクタン(DABCO)系の磁場効果を観測している。また、TBHA TFSI 中で DABCO の濃度を変化させた実験では減衰曲線の形状が変化することから反応系は二次反応であると見積もられていた。

そこで、本実験では粘度が高い TBHA TFSI で二次反応し、粘度の低い TMOA TFSI で一次反応であることを疑問とし、TBHA でのラジカルの挙動を再検討する。また、そこからイオン液体の構造を検討する。

【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、ヘキサソールと水で洗浄し、ディフュージョンポンプによる真空乾燥を行った。BP 10 mM、DABCO 50、150 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】

Figure 1 に 50°Cでの 690 nm の減衰曲線を示す。これには BP アニオンと三重項 BP の T-T 吸収が含まれるが、T-T 吸収の寄与は小さいため BP アニオンの吸収として考える。この減衰曲線から濃度によって減衰速度が変化しているように見えるが fitting 式中の電子移動反応速度係数と初期濃度を変化させることで fitting できることから反応系を擬一時反応として考えることができる。また、Figure 2 の Ne:YAG レーザーの

エネルギーを変えて測定した減衰曲線でも、初期濃度を变化させる(全体のスケールを变化させる)のみでレーザーパワーの違う減衰が一致することから同様の結果が得られる。

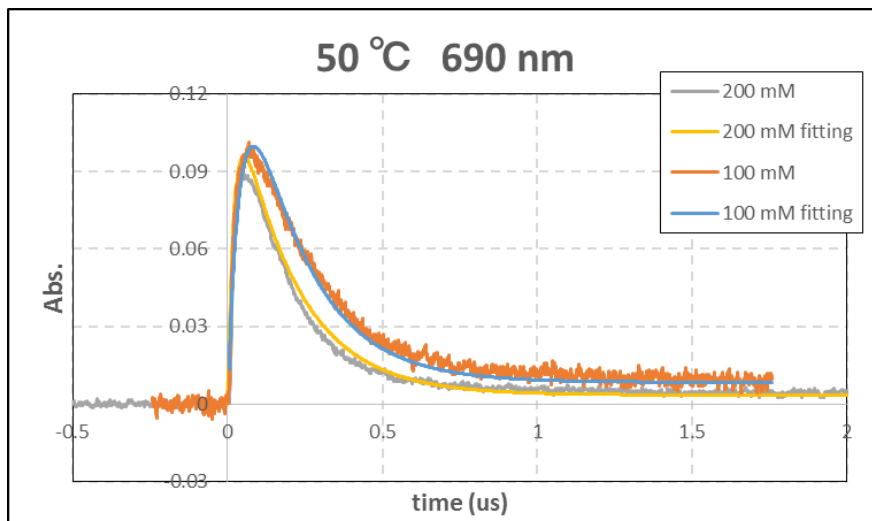


Figure 1 : BP(10 mM) DABCO(100, 200 mM) の TBHA TFSI 溶液の 50 °C 690 nm における減衰曲線

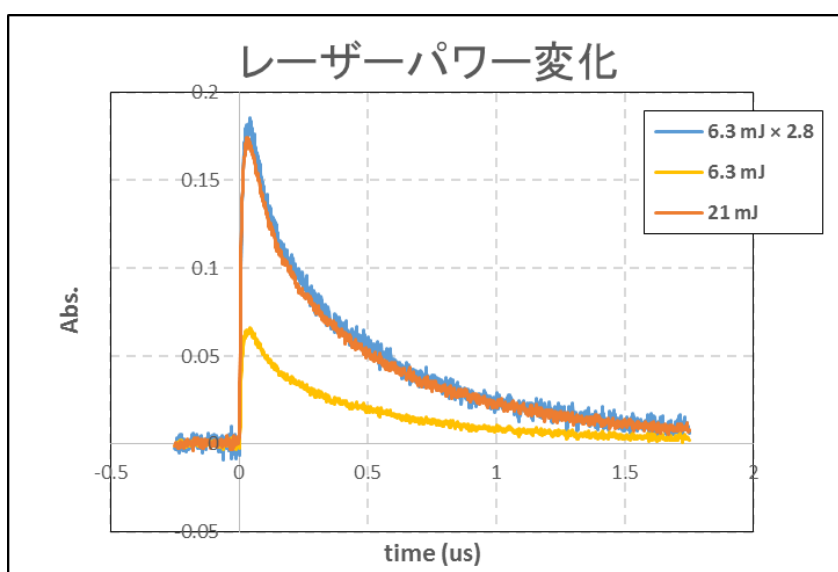


Figure 2 : BP(10 mM) DABCO(50 mM) の TBHA TFSI 溶液の 50 °C 690 nm における減衰曲線(レーザーパワー21 mJ, 6.3 mJ)

【参考文献】

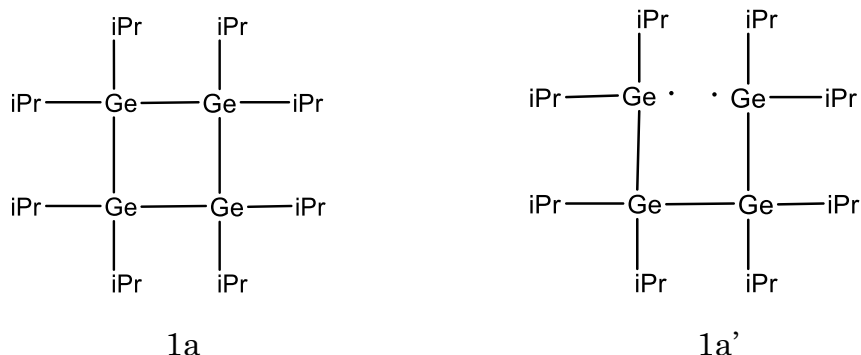
- 1) J.S.Wilkes, M.J.Zawarotko, *J.chem.Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 2) イオン液体研究会監修(西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義著), ”イオン液体の科学 -新世代液体への挑戦-”, p1-10, 丸善出版(2012)

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。

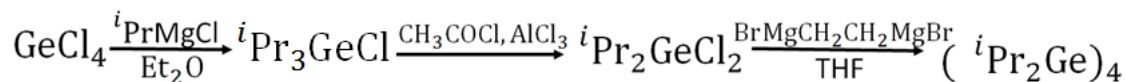
そこで本研究では、オクタイソプロピルシクロテトラゲルマン(1a)に 2 段階励起法を用いてゲルミレンの発生を試みる。



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。



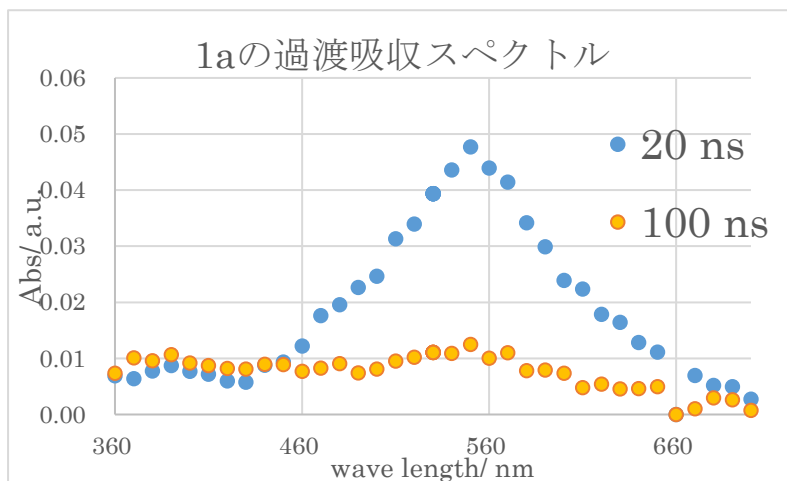
- ・ 1a のシクロヘキサン溶液の二段階励起過渡吸収測定

1a のシクロヘキサン溶液の二段階励起過渡吸収測定を行う。Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(266 nm)、第 2 高調波(532 nm)を delay time 20 ns で照射。キセノンフラッシュランプを検出光として用いる。

• 1a の *i*-BuOH/*c*-HexOH(v/v,1/4) 溶液の過渡吸収測定

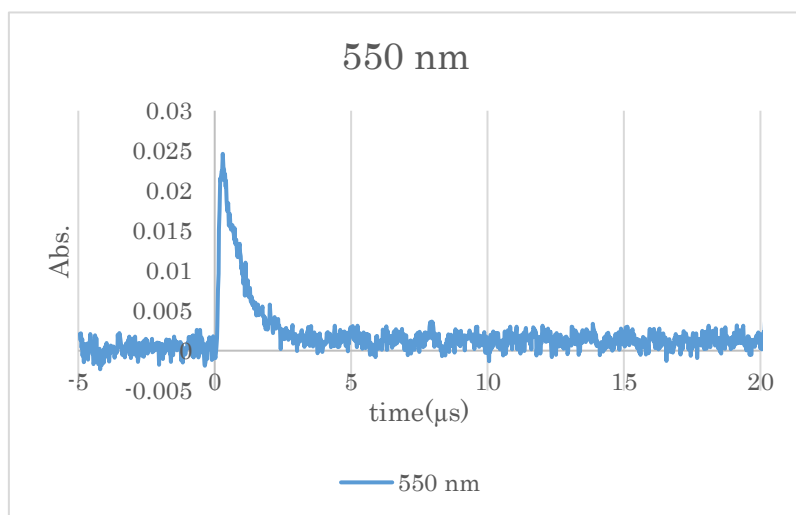
1a の *i*-BuOH/*c*-HexOH(v/v,1/4) 溶液の過渡吸収測定を行った。Nd:YAG レーザーの第 4 高調波(266 nm)を励起光に、キセノンフラッシュランプを検出光として用いた。

結果と考察



左図は 1a の過渡吸収スペクトルで、下図は 1a の *i*-BuOH/シクロヘキサノール(v/v,1/4) 溶液の過渡吸収スペクトルである。

左図の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ビラジカル 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。下図は



1a を高粘度な *i*-BuOH/シクロヘキサノール(v/v,1/4)中で励起した時の過渡種の 550 nm での減衰である。解析により、ビラジカル 1a'は 77.07 ns と元の 50 ns よりわずかに伸びた。

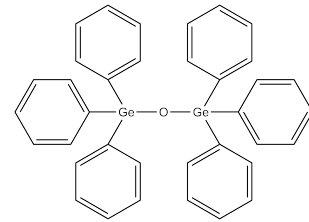
参考文献

- [1]M.Wakasa,Y.Takamori et al. *Organometallics*,2007,692,2855-2860.
- [2]高森裕也、修士論文(2005)
- [3]田中深雪、修士論文(2012)

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】 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⁾．



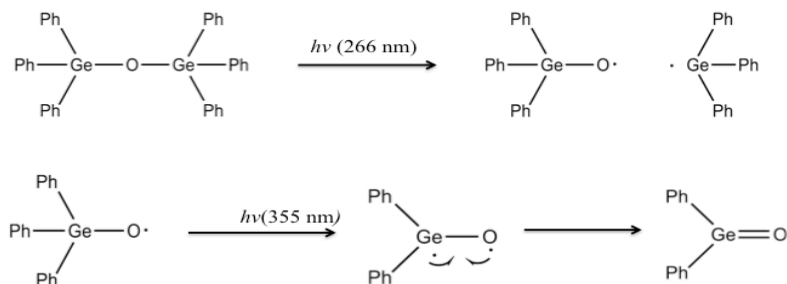
近年松尾らによって非常に嵩高い置換基である Eind 基を用いたヘビー級ケトンであるゲルマノンの単離・精製が報告された³⁾．このゲルマノンは通常ケトンと反応しないアセトンや二酸化炭素と反応することが報告されている．本研究ではより小さい置換基を用いたゲルマノンを光学的手法を用いて発生させることを目的として，アリールジゲルマノキサンの光化学反応の検討を行った．

【実験】 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の二段階励起過渡吸収測定を行った．

Nd-YAG レーザー第 4 高調波(266 nm)及び第三高調波(355 nm)を delay time

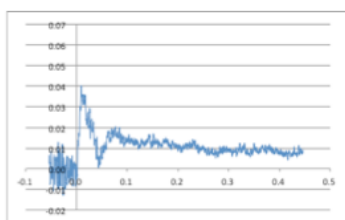
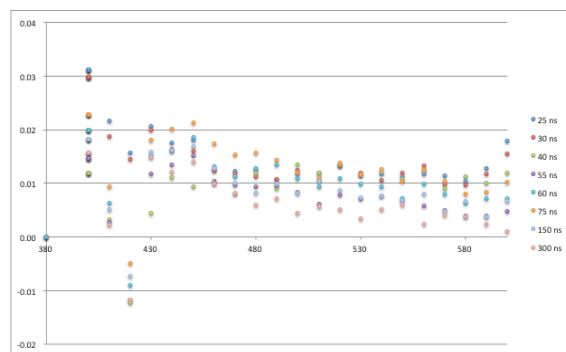
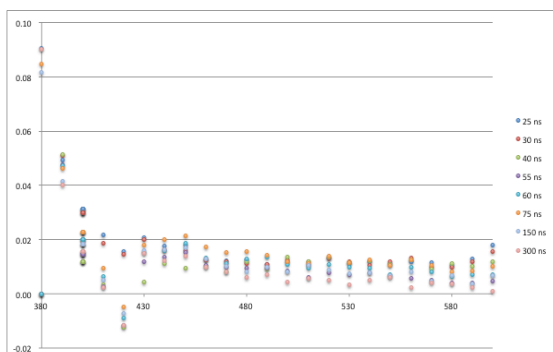
60 ns で照射し，スペクトルデータの解析を行った．

より正確な測定を行うために，吸光度の上昇を目指して同軸励起過渡吸収装置の開発を行った．

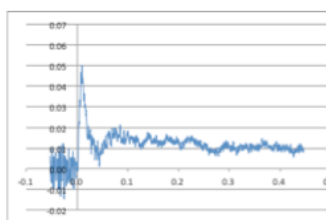


【結果と考察】 二段階励起過渡吸収測定によって得られたスペクトルデータの解析を行った．400 nm～600 nm にかけて，二段階目のレーザー照射による吸光度の増加が観測された．450 nm 付近までの吸光度の増加は二段階目のレーザー照射によるものであると考えられるが，それ以降の波長における吸光度の上昇幅はノイズの大きさとほとんど同じであったため二段階目のレーザー照射による吸光度の上昇とは断定する事ができなかった．ス

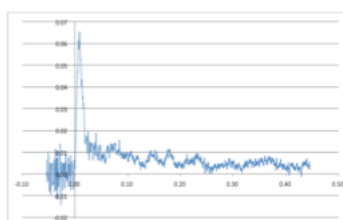
ペクトルデータから、二段階目のレーザー照射によって発生したと思われる物質は 430 nm 付近に吸収極大を持っていると考えることが出来た。



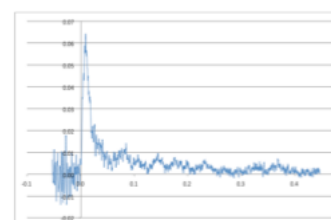
400 nm



450 nm

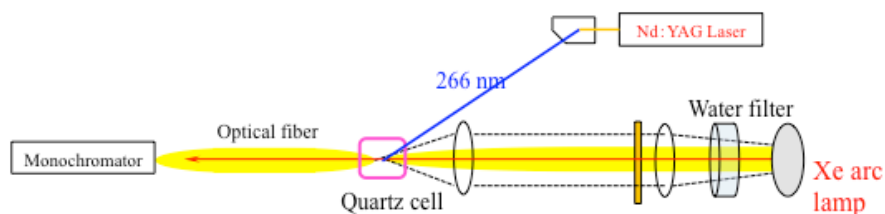


520 nm



600 nm

吸光度を上げることを目的として、同軸励起過渡吸収装置の開発を行った。装置図は以下のようにになっている。



石英セルに集光するレンズとして $f = 350$, $\phi 8$ のレンズを用いることにより、レーザーのプローブ光に対する入射角は $6^\circ \sim 7^\circ$ となっている。

現在プローブ光として十分な強度を得られていないため改良中である。

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】

一般的な同位体濃縮法は、同位体の質量数の差を利用しているため、重原子ほど濃縮が困難である。そこで、本研究では質量数ではなく核スピンの基づく同位体の磁気的性質を利用し同位体の濃縮を試みる。具体的には、光化学反応で生じた三重項ラジカル対に磁場とマイクロ波を作用させ、一種の同位体に対し選択的なスピン緩和を引き起こすことで反応を制御し同位体濃縮を試みる。このような手法の同位体濃縮の可能性が示唆されているが⁽¹⁾、生成物の単離はいまだ報告されていない。先行研究では⁽²⁾、反応生成物の単離が報告されているが、同位体濃縮効果は得られていない。今回の報告では、Fig 1 の反応において、マイクロ波照射による反応制御の検討を行ったので報告する。

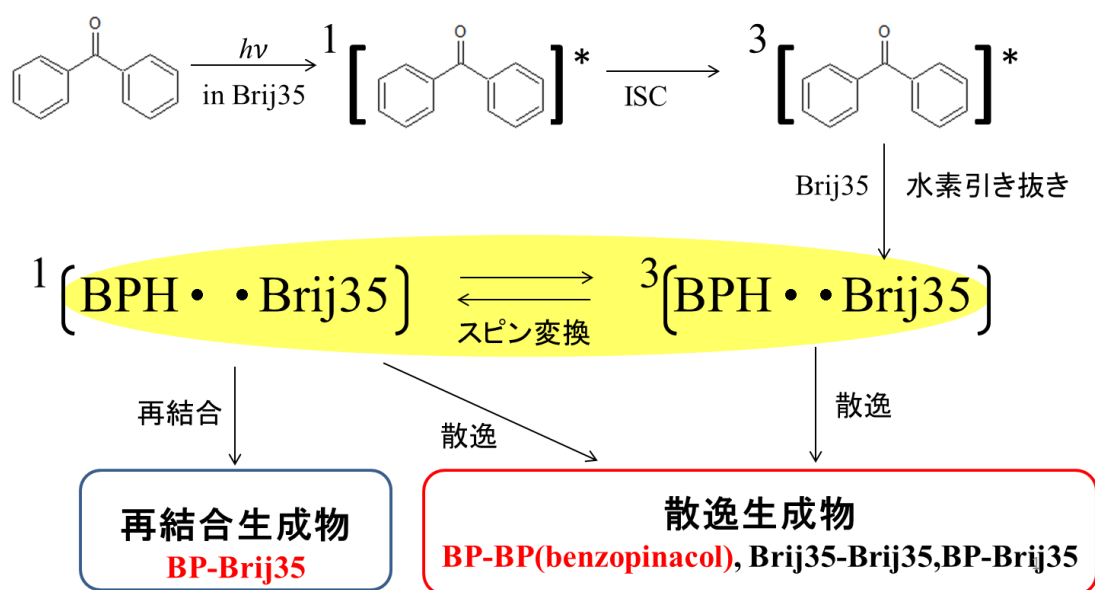
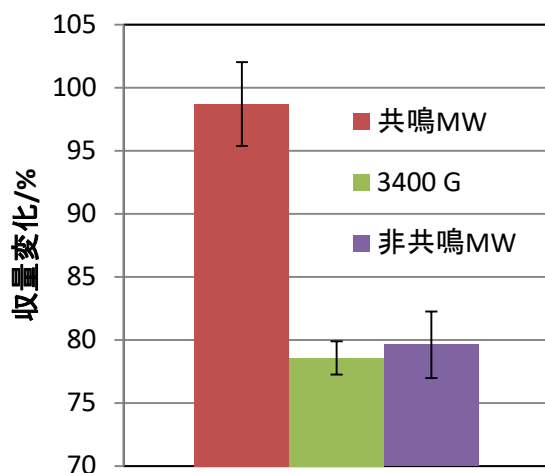


Fig1.本研究で用いる反応系

【実験 1】 マイクロ波照射による反応制御の検討

ベンゾフェノン 1 mM、Brij35 50 mM の水溶液を $\Phi 0.75$ の ESR 管にフローさせながら Nd:YAG LASER の第 4 高調波(266 nm)の光を照射することによって反応を進行させた。

このとき、I : ゼロ磁場、II : 3400 G 磁場印加のみ、III : 3400 G 磁場+共鳴パルスマイクロ波、IV : 3500 G 磁場+非共鳴パルスマイクロ波 の条件で反応させた。得られた試料を GPC カラムによって分離、定量し、BP-Brij35 の生成物収量の変化を比較することによってマイクロ波照射の効果を検討した。



	平均/%	標準偏差
共鳴 MW	98.69951	3.318856
3400 G	78.56499	1.322074
非共鳴 MW	79.60858	2.634149

Fig 2. ゼロ磁場の収量を 100 %とした時の再結合生成物の収量変化

Fig 2 の結果より、3400 G では、再結合生成物収量が 20 %減少する磁場効果が働いていることが分かる。また、共鳴パルスマイクロ波の照射により 20 %減少する磁場効果をほぼ打ち消すことが分かる。このことから、磁場効果の働くラジカル対すべてに対しパルスマイクロ波による反応制御が可能であり、本研究で目指す同位体濃縮を試みる事が可能な系であることが分かった。

今後の予定

- ・ BP の濃度を濃くして時間分解 ESR の測定
- ・ マイクロ波強度を変えて再結合生成物の収量変化の測定
- ・ ベンゾピナコール収集のための反応溶液の収集

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

高磁場効果測定 of 総括と合成

M1 吉田 朋美

【背景と高磁場測定 of 総括】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 または 10 T までの高磁場効果の観測がされており、これまでDPH (1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene) 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[4,5]。

SFは現在Figure 1のようなモデルで表現でき、このモデルからSF材料において蛍光に磁場効果が発現することが分かる。

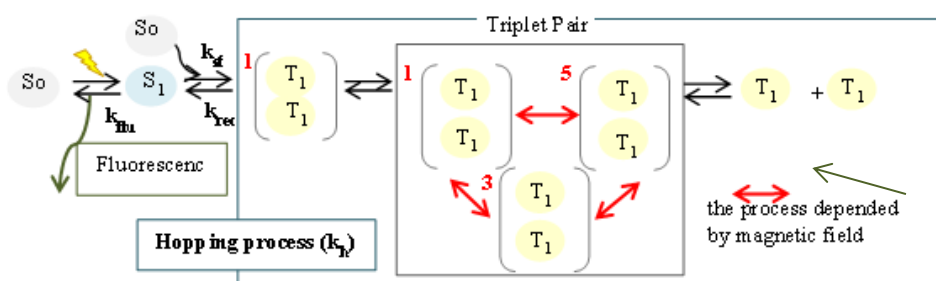


Figure 1. Kinetic model of SF.

前回の報告で、既知SF材料のルブレン (Figure 2) 粉末 (Aldrich, 昇華精製グレード) のSCM測定 (~5 T) を行った。それによって得た高磁場効果が5 Tまでで飽和しなかった。そのため1.5 Tほどで飽和するDPHの高磁場効果 [4,5] と比較して三重項対の寿命が長いことが分かった (Figure 3)。そしてその相違の原因が、ルブレンの高磁場効果の

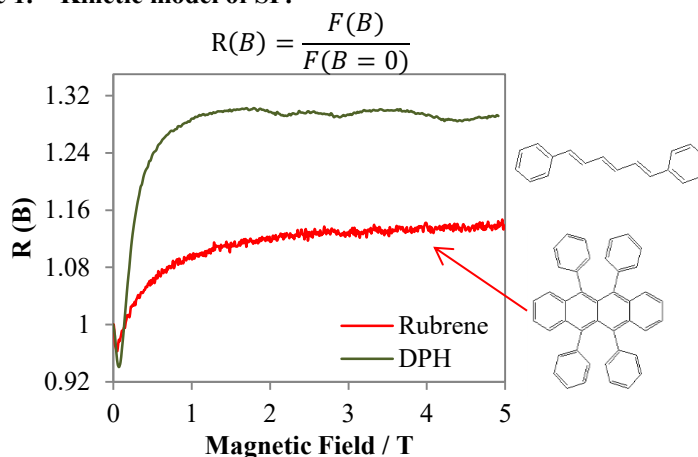


Figure 3. Magnetic field effects on the yield of the excited singlet state in rubrene and DPH.

みに大きく寄与するスピン緩和[6]の効果によるものであることを、SLE 計算によるフィッティングで結論付けた (Figure 4).

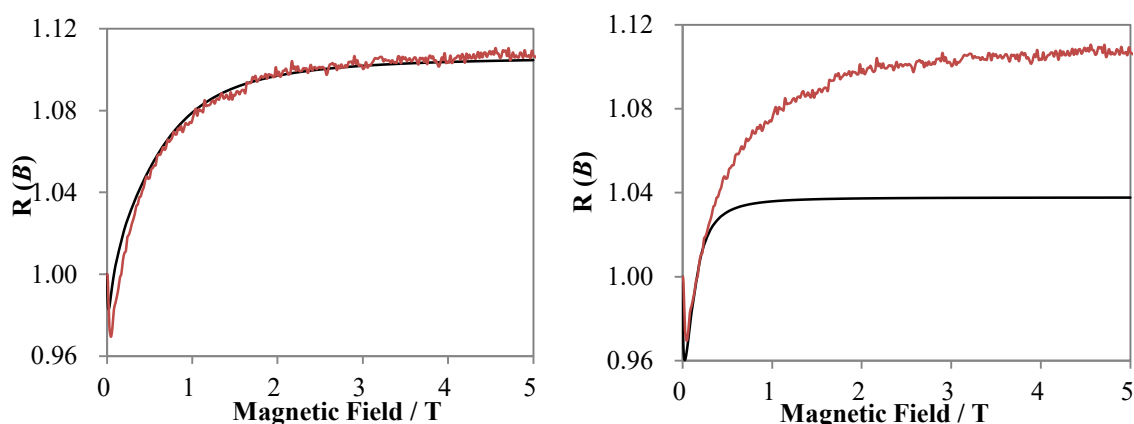
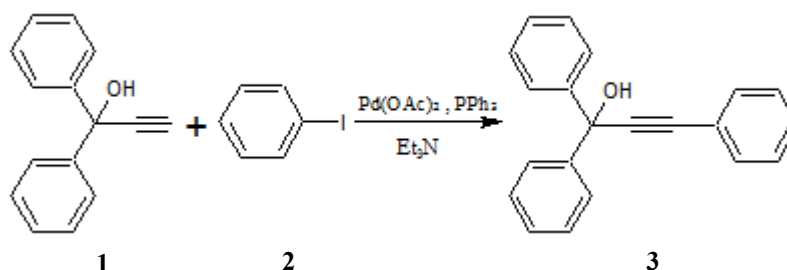


Figure 4. MFEs on the yield of the excited singlet state calculated by using the stochastic Liouville equation (black line) together with the experimentally observed MFE (red line). For left black line spin relaxation is taken into account, whereas for right one isn't.

ルブレン粉末での結果を踏まえて、結晶構造によって磁場効果が変わるのかどうかを調査する。昇華精製と異なる結晶系の作り分けをするために、高価なルブレンの合成を試みた。

【合成】ルブレンは、3段階で合成できる(収率それぞれ 85%, 42%, 60%) [7]. 1段階目のPd(0)触媒のみを用いた菌頭カップリング (末端アルキン **1** + ハロゲン化アリール **2** → 芳香族アセチレン **3**) の合成を行った (Scheme 1). 生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、収率 44% で薄黄褐色液体を得た。得られたものの ¹HNMR と GC-MS 測定を行い目的物 **3** であると同定した。



Scheme 1. Generation of 1,1,3-Triphenylprop-2-yn-1-ol by copper free Sonogashira Coupling [7].

【今後の予定】合成を継続する。また、同時に今ある試料 2 つ (①Aldrich, 98%②加藤先生が Aldrich から購入後昇華した針状結晶) の SCM 測定の再現性を取り、単結晶 X 線構造解析を行って結晶構造との関連性を見たい。さらにルブレン粉末の 10 TSCM 測定を行いたい。

- [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] T. Yago, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 27858-27880
 [6] V. V. Tarasov, G. E. Zorinians, A. I. Shushin, M. M. Triebel, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 58-64
 [7] D. Braga, A. Jaafari, L. Miozzo, M. Moret, S. Rizzato, A. Papagni, A. Yassar, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4160-4169

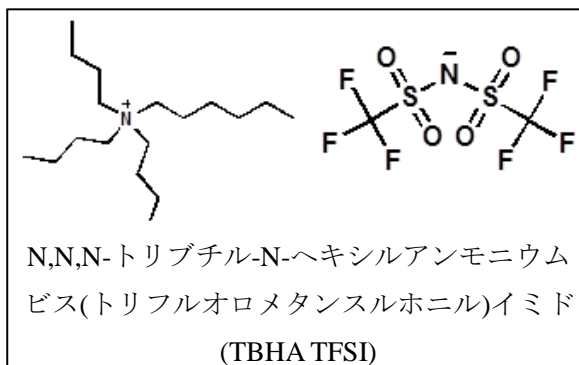
イオン液体TBHA TFSI中のベンゾフェノンの磁場効果測定

M2 江頭 友衣

【序論】

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、高粘度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。さらに構成カチオンとアニオンの種類と組み合わせを変更することにより種々の機能を有する液体を創製する事が可能である。このような特徴から多くの分野で注目されており、積極的に研究が行われている。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。[1]

この先行研究を受け本研究ではイオン液体 TBHA TFSI 中のベンゾフェノンの磁場効果測定を行い、イオン液体中でのラジカルの挙動や磁場効果の観測を行う。

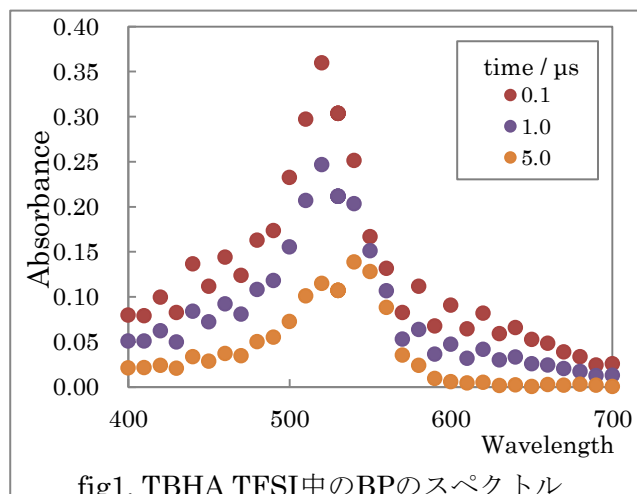


【実験】

BP の TBHA TFSI 溶液(11.80 mM)の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を用い、プローブ光にキセノンランプフラッシュを用いた。磁場効果測定には電磁石(TOKIN SEE-10W)を用いて磁場を発生させ、ガウスメーター(LakeShore Model 421)を用いて磁場強度を測定した。

【結果と考察】

スペクトルを測定すると早い時間領域では 520 nm に、遅い時間領域では 540 nm に吸収のピークを確認することが出来た。それぞれ T-T 吸収のピークとベンゾフェノンケチルラジカルの吸収であると帰属した。この結果より TBHA TFSI から水素を引き抜き、ベンゾフェノンケチルラジカルを生成していることが確認できた。



ベンゾフェノンケチルラジカルの吸収ピークである 540 nm において任意の磁場を印加し磁場効果測定を行った。

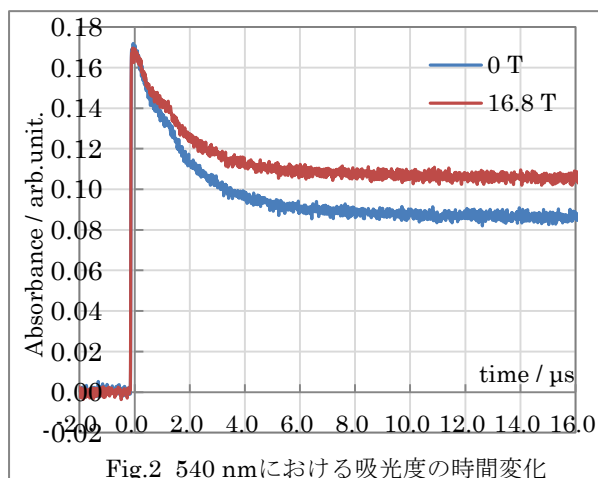


Fig.2 540 nmにおける吸光度の時間変化

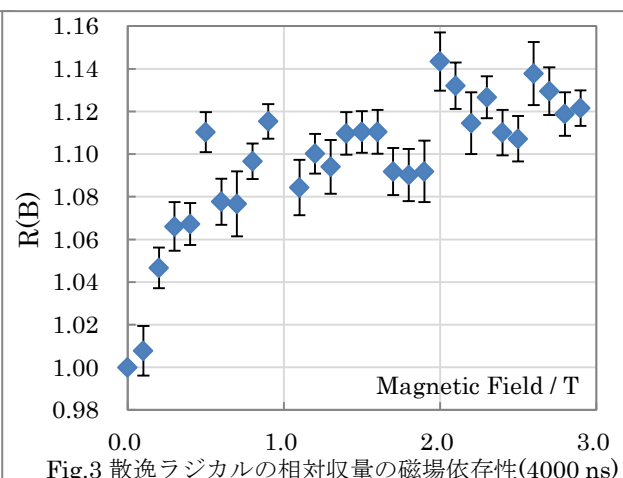


Fig.3 散逸ラジカルの相対収量の磁場依存性(4000 ns)

0 T と 1.68 T を比較すると磁場を印加した場合、吸光度が増加していることが確認できる。これは磁場の印加により生成したベンゾフェノンケチルラジカルが再結合せずに散逸する量が増えたためである。

Fig.3 では散逸ラジカル収量の磁場依存性を示してある。散逸ラジカルの相対収量 $R(B)$ は任意の時間において 0 T における吸光度 $A(0 \text{ T})$ と磁場を印加した際の吸光度 $A(B \text{ T})$ を用いて算出した。

$$R(B) = A(B \text{ T}, t \text{ ns}) / A(0 \text{ T}, t \text{ ns})$$

磁場を印加していくと $0 \text{ T} < B \text{ T} < 2 \text{ T}$ までは緩やかに散逸ラジカルの相対収量が増加しており、2 T 以降は飽和している。このように 100 mT 以上で散逸ラジカルの収量が増加していることから、現れている磁場効果は緩和機構であると考えられる。

すでに報告されているミセル溶液中でのベンゾフェノンケチルラジカルの挙動[2]と比較すると

- ・寿命が長い
- ・磁場の印加による散逸ラジカルの収量の増加が少ない
- ・散逸ラジカルの相対収量が飽和するまでの時間が長い

などがあげられる。これらについては当日議論する。

【参考文献】

[1] 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

[2] T.Yago et al. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 20217-20223

【序論】

チオベンゾフェノンやキサランチオンなどの芳香族チオケトンは、室温溶媒中において、①第二励起一重項状態(S_2)と最低励起一重項状態(S_1)のエネルギーギャップが非常に大きいために生じる S_2 からの蛍光、②最低励起三重項状態(T_1)からの燐光、③三重項 - 三重項消滅 (TTA) $T_1 + T_1 \rightarrow S_2 + S_0$ による S_2 からの遅延蛍光が観測できるなど、他の化合物には見られない特異な性質を持つことが知られているが、未だ解明されていない多くの研究課題も存在する¹⁾。特にこれらの性質は、溶媒中において報告されているものであり、固体(結晶状態)の芳香族チオケトンに対する光化学的性質の報告例は少ない。

本研究では、芳香族チオケトンの三重項 - 三重項消滅(TTA)に着目した。溶媒中における芳香族チオケトンの TTA による S_2 生成は、フェルスターエネルギー移動の特殊な例として解釈され、TTA による S_2 の生成確率や、その遅延蛍光の減衰速度の見積もりが報告されている²⁾。しかし、結晶状態においてはそのような現象は観測されていない。そこで、本研究では、室温におけるキサランチオン(XT)結晶の発光を観測し、その発光特性について議論した。

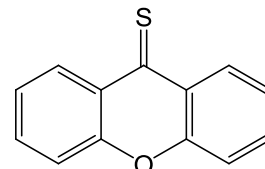


図 1. XT

【実験】

合成した XT をエタノールで再結晶すると、暗緑色の針状結晶が得られた。この結晶を 3-メチルペンタンに溶かし、吸収スペクトルを測定すると、405 nm 付近に S_2 遷移の吸収が見られた。室温 (298 K) で固体(結晶状態)の XT に対して 405 nm の励起光を用いて S_2 励起を行うと、470 nm 付近に S_2 からの蛍光、670 nm 付近に T_1 からの燐光が見られた。

波長 405 nm のピコ秒 LD レーザーを用いて XT を S_2 励起し、470 nm の S_2 蛍光強度と 670 nm の T_1 燐光強度の時間変化を測定した。また、超電導マグネット (SCM) を用いて 0 T から 10 T までの磁場中で、 S_2 蛍光および T_1 燐光の発光強度を測定した。

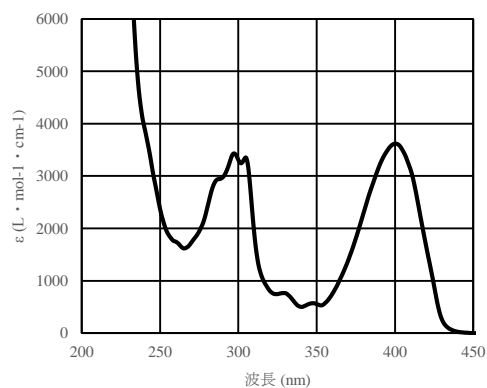


図2. XT(3-メチルペンタン溶液)のモル吸光係数

【結果】

XT を S_2 励起したところ、 S_2 蛍光強度および T_1 燐光強度の時間変化は図 3 のようになった。0 T から 10 T までの磁場中で同様に S_2 の蛍光強度を測定すると、 T_1 燐光だけでなく、 S_2 蛍光に対しても磁場による発光強度の変化が見られた。各磁場における発光強度減衰曲線を積分し、0 T における発光強度を 0 とすると、 S_2 蛍光および T_1 燐光の磁場による変化は図 4 の

ようになった。この結果から、 S_2 蛍光には T_1 が関与しており、TTA によって S_2 が生成されていることが明らかとなった。

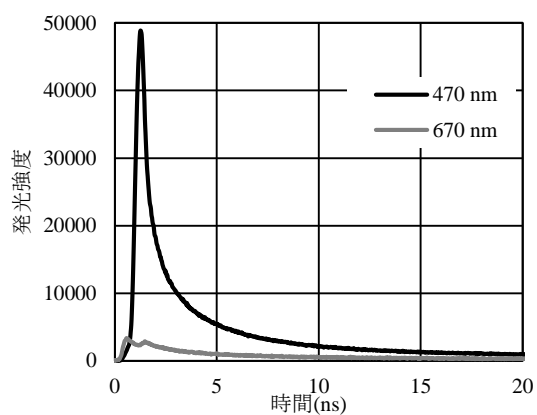


図3. XT発光の時間変化(ex. 405 nm)

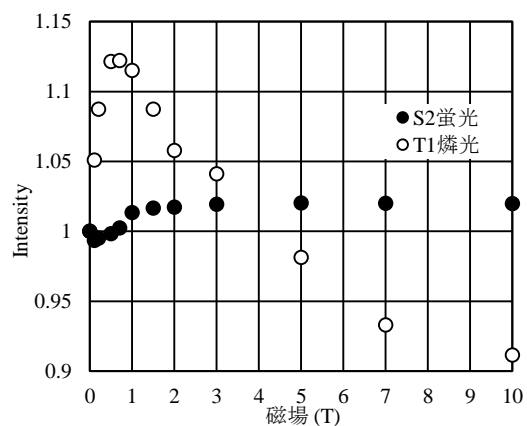


図1. キサンチオンの発光に対する磁場効果

【参考文献】

- 1) H. Eisenberger, and B. Nickel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 733 (1996).
- 2) H. Eisenberger, B. Nickel, A. A. Ruth, and R. P. Steer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 741 (1996).

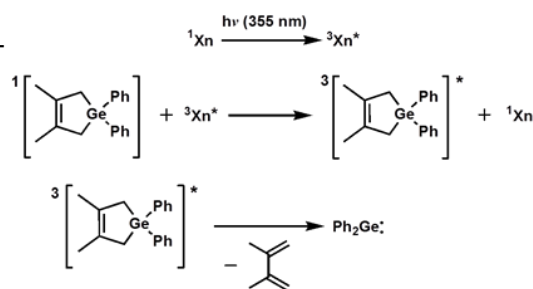
三重項増感反応によるゲルミレンの発生とその反応性の検討

M2 高橋侖奈

【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 種類のスピンの状態があるとされ, 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($\text{Ph}_2\text{Ge}^{\cdot}$)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発生したゲルミレンの捕捉実験を行った. 捕捉剤は①trans-3-hexene と②2,3-dimethyl-1,3-butadiene の 2 種類の化合物(Figure.1)を検討した.

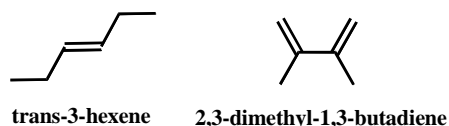


Figure.1

① trans-3-hexene

三重項増感剤である Xn 8 mM と捕捉剤の trans-3-hexene 2 mM を溶質とする benzene 溶液の過渡吸収スペクトル・減衰を測定し, 捕捉剤として適切であるか確認した.

② 2,3-dimethyl-1,3-butadiene

①と同様に Xn 8 mM と捕捉剤の 2,3-dimethyl-1,3-butadiene 2 mM を溶質とする benzene 溶液の過渡吸収スペクトル・減衰を測定し, 捕捉剤として適切であるか確認した.

また, Xn 9 mM と 11 mM を溶質とする benzene 溶液と, それに捕捉剤 2.48 mM を加えた benzene 溶液の 2 つを調製し, それぞれの 500 nm における減衰曲線を測定し, 比較した. 第三高調波(355 nm)を用い, 積算 100, 連続 10, インターバル 2 で測定を行った.

【結果と考察】

① trans-3-hexene

三重項増感剤である Xn の 660 nm に存在する T-T 吸収が大幅に減少したため, Xn と捕捉剤が反応したと考え, 捕捉剤として適切でない判断した.

② 2,3-dimethyl-1,3-butadiene

②では①のような反応は見られなかったため, **1** を加え, 捕捉実験を行った. 過渡吸収スペクトルに関し, 特に変化は見られなかったが, ゲルミレンと予想される吸収をもつ 500 nm の減衰が, 捕捉剤の有無によって変化した. よってゲルミレンは捕捉剤 2,3-dimethyl-1,3-butadiene によって捕捉されたと予想する. しかし, GC-MS の測定結果から, 目立った生成物は観測されなかった.

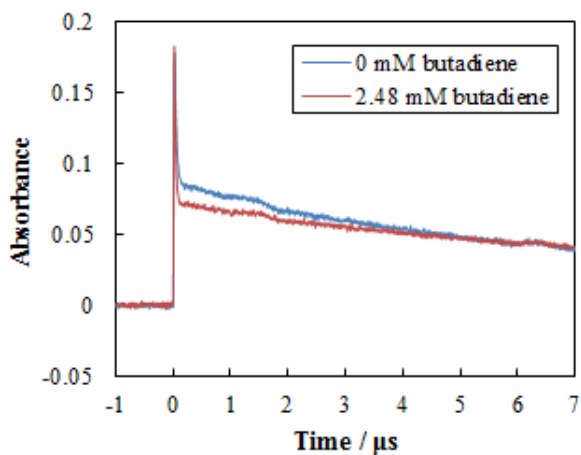


Figure.2 観測波長500 nmにおける減衰曲線

【参考文献】

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

三重項対の再結合過程に対する磁場効果の異方性

矢後 友暁

[序] 有機固体中のシングレットフィッションにより、励起一重項状態から二つの励起三重項が対となった三重項対 (Triplet Pair: TP) が生成する。この TP は、ラジカル対と類似の反応中間体であり、TP の再結合過程に磁場効果が現れる。

固体とくに結晶中で生成した三重項のスピンの相互作用は大きな異方性を持っている。溶液中で自由に回転できるラジカル対と異なり、固体中においてはスピンの相互作用の異方性が平均化されない。そのため、TP の再結合に対する磁場効果は異方性 (磁場方向依存性) を示す [1]。本研究では、ジフェニルヘキサトリエン (DPH) 結晶で生じた TP の再結合過程に対する磁場効果の異方性を SLE を用いて計算した。

[方法] これまで解析に用いてきた SLE [2] と全く同じ SLE で解析を行った。図 1 に DPH 結晶の構造を示す。結晶構造から、TP の配向が複数あることがわかる。今回は、この配向の中から、二つの三重項が平行である (Parallel) TP と、二つの三重項の向きが異なる (herringbone) TP について計算を行った。

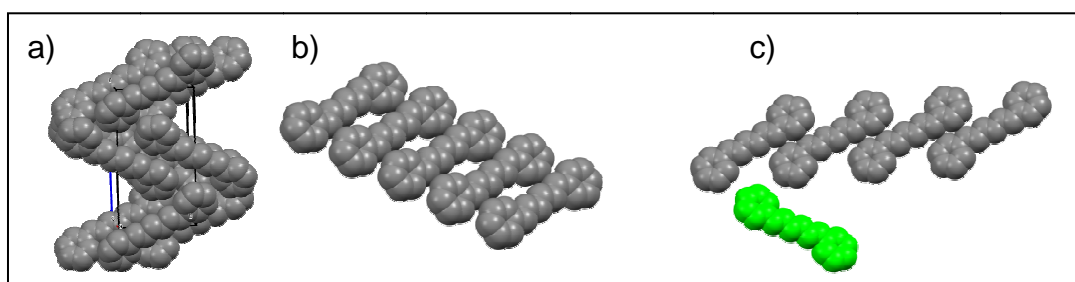


図 1: (a) ジフェニルヘキサトリエンの結晶構造. (b) parallel 配置の TP での三重項分子の配向. (c) herringbone 配置の TP での三重項分子の配向.

図 2 は、TP の再結合過程において観測される典型的な磁場効果である。観測量は、再結合によって生成した励起一重項状態からの蛍光である。一重項前駆体の光化学反応での再結合生成物に対する磁場効果に相当する。低磁場効果および磁場効果の最大値が、磁場方向にどのように依存するのかを検討した。

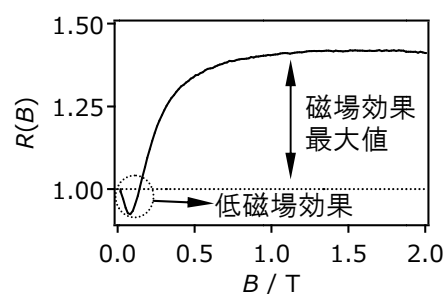


図 2: TP で観測される典型的な磁場効果

[結果と考察]

(1) 低磁場効果 はじめに低磁場効果について検討を行った。図 3 に parallel 配置の TP で計算された低磁場での磁場効果を示す。 $\theta = 0^\circ$ (分子の長軸方向と磁場方向を示すベクトルが同一平面内) では、二つのディップがあるが、 $\theta = 90^\circ$ では、低磁場側のディップが消

失する。低磁場側のディップは、ラジカル対における低磁場効果とレベルクロスによる磁場効果の二つにより説明される。 $\theta=0^\circ$ では、低磁場効果とレベルクロスによる磁場効果の二つが観測されるためにディップが二つ観測される。一方、 $\theta=90^\circ$ では、スピン状態がレベ

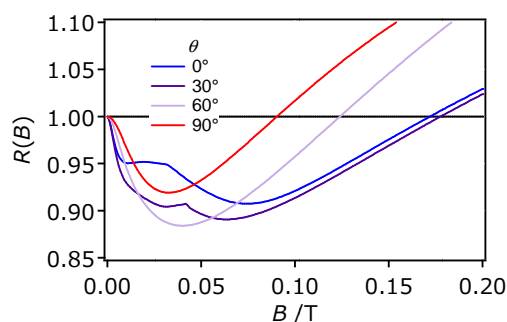
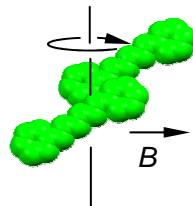


図3: parallel 配置の TP で計算された低磁場領域における磁場効果の角度依存性。

ルクロスしないために、レベルクロスによる磁場効果が消失し、一つにディップのみが観測される。herringbone 配置でも同様な角度依存性が計算されたが、磁場効果の大きさは、parallel 配置で計算される磁場効果より小さかった。

(2) 磁場効果の最大値の磁場依存性

磁場がない条件での TP のスピンドイナミクスは常に同じである。したがって、磁場効果の最大値の磁場方向依存性は、高磁場におけるスピンドイナミクスの磁場方向依存性に起因している。シングレットフィッション過程においては、初めに一重項の TP が生成する。高磁場近似のもとでは、一重項 (S) の TP と相互作用可能な状態は Q_0 状態の TP のみである。二つのスピン状態に対するスピンハミルトニアンを高磁場近似のもとで対角化し固有状態を求めると、波動関数にかかる係数は磁場の方向に依存しないことがわかった。S と Q_0 が mixing してできた新しい二つの固有関数の一重項成分は磁場方向によらず一定である。したがって、固有関数の一重項成分の計算から磁場効果の角度依存性は得られない。そこで、一重項の占有数の時間発展を計算したところ、コヒーレントな S- Q_0 mixing の速度が磁場の方向に依存することがわかった。S- Q_0 mixing の速度がホッピングや再結合速度と同程度の場合、磁場効果に磁場方向依存性が現れる。

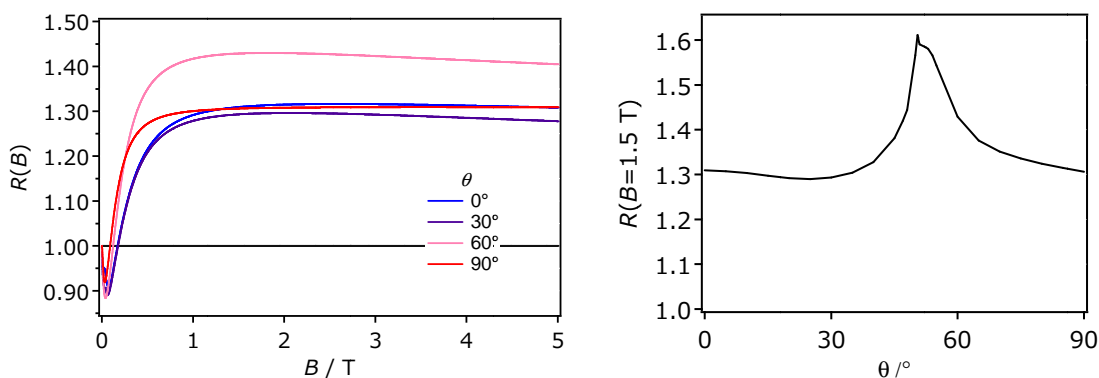


図4: parallel 配置の TP で計算された磁場効果の角度依存性。

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

[2] Yago, T.; Ishikawa, K.; Katoh, R.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 27858-27870.