

電子科学研究科

GD

K

0002513265

R

108

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

特異的なイオン対電荷移動錯体の
形成とその光誘起エレクトロクロ
ミズムの研究

静岡
大学
図書

平成 7年 2月

静岡大学大学院電子科学研究科
電子材料専攻

酒井謙吉

目 次

第 1 章 緒言

参考文献	8
------	---

第 2 章 使用した化合物と測定方法

2 - 1 序	9
2 - 2 使用した化合物と合成方法	10
2 - 3 光反応の量子収率の評価	15
2 - 4 C T 発光 (C T 錯体のケイ光) の測定	18
2 - 4 - 1 ケイ光測定	18
2 - 4 - 2 ケイ光量子収率の測定	19
2 - 4 - 3 ケイ光寿命測定	19
2 - 5 累積膜系の構築	20
2 - 5 - 1 累積条件	20
2 - 5 - 2 電気容量測定による累積膜構造評価	22
2 - 5 - 3 X 線回折による混合累積膜の構造解析	23
参考文献	25

第 3 章 4,4'-ビピリジニウム・ (T F P B ⁻)₂ 塩の特異的 電荷移動相互作用

3 - 1 序	26
3 - 2 電荷移動 (C T) 吸収スペクトル	27
3 - 3 C T 錯体の生成と解離	30
3 - 4 C T 吸収スペクトルの時間依存性	39
3 - 5 まとめ	44
参考文献	45

第4章 CT吸収帯励起による定常的・可逆的電荷分離および
光誘起エレクトロクロミズム

4-1	序	46
4-2	4,4'-ビピリジニウム・TFPB ⁻ CT錯体のCT 吸収帯光励起による定常的・可逆的電荷分離	47
4-2-1	溶液状態での電荷分離反応	48
4-2-2	微結晶状態における電荷分離反応	52
4-3	電荷分離反応の評価	55
4-4	電荷分離後の逆反応評価	58
4-5	電荷分離反応の量子収率の評価	64
4-6	まとめ	65
	参考文献	66

第5章 4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ 塩の電荷移動 (CT)
錯体の発光

5-1	序	67
5-2	4,4'-ビピリジニウム・TFPB ⁻ 塩の発光	68
5-3	CTケイ光寿命の測定	74
5-4	電荷分離反応とCT発光について	76
5-5	まとめ	83
	参考文献	84

第6章 ポリマー系および累積膜系での光誘起エレクトロフォトク
ロミズム

6-1	序	86
6-2	ポリマー系での光反応	86

6 - 3	4,4'-ビピリジニウム・TFPB-CT錯体の単分子 累積膜系の光反応	92
6 - 4	まとめ	96
	参考文献	98
第7章	結言	99

謝辞

第1章 緒言

光のエネルギーを他の形態に変換する（電気、熱エネルギーなど）あるいは貯蔵することはかなり古くから行われてきた。近年、集光性、単色性、偏光性に優れたコヒーレントな良質な光源が得られるようになった。また、光は高周波帯域であることから、光をエネルギー源としてのみ考えるのではなく、様々な情報媒体として活用することが行われている。光が情報媒体として十分に活用されている分野は、光通信、光記録などである。

光記録方式には、

- 1) ヒートモード記録 : 光磁気記録、光相変化記録
- 2) フォトンモード記録

の2つに分けることができる。1)は、基本的には光のヒートモード利用、すなわち媒体の光吸収後の無輻射失活による熱反応を利用する方式であり、専ら集光性に基づく高密度化が中心で、情報媒体としての光の優れた特性を十分に活用するには至っていない。光磁気記録は、磁化指向性のある媒体に、逆方向より弱磁場を与えながらレーザー光で加熱して反対方向に磁性化するものであり、読みだしはモニター光の偏光面回転を検出して行なう。相変化材料は、加熱による結晶、非晶の相変化の利用であり、相変化に伴う反射率変化で読み出す。2)のフォトンモード記録とは、分子の電子励起された光エネルギーを熱ではなく、光反応に利用する方式である。情報記録、処理の高密度、高速化において限界の見えるヒートモードに代わる方式は、フォトンモード記録材料である。

フォトンモード記録材料とは、光化学反応を起こして安定な物質へ化学変化を起こす材料である。分子の光化学的な反応は、つぎのような基本的形式に要約できる²⁾。

表 1. 光反応の基本形式

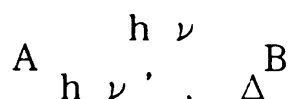
- 1) 光解離反応 (光分解) : $(A - B)^* \rightarrow A \cdot + B \cdot$
- 2) 光異性化反応 : $X^* \rightarrow Y$
 (シストランス異性化、分子内水素移動など)
- 3) 光付加反応 :

$$(>A = B<)^* + X - Y \rightarrow \begin{array}{c} >A & - & B< \\ & \downarrow & \downarrow \\ & X & Y \end{array}$$
 (光開環・閉環反応もこの場合を含む)
- 4) 光イオン化 : $M^* \rightarrow M^+ + e$

$$\begin{array}{c} >A = B< \\ X = Y \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} >A & - & B< \\ & \downarrow & \downarrow \\ & X & - & Y \end{array}$$
- 5) 電荷移動 : $(A \cdots D)^* \rightarrow A^- + D^+$

実際に分子の光化学反応を記録材に用いるためには (記録・消去が可能であるためには)、反応が可逆であることが必要である。

フォトンモード記録材料として、フォトクロミック材料 (フォトクロミズム (Photochromism) を引き起こす材料) が有望視されている。フォトクロミズムとは、光の作用により単一の化学種が分子量を変えることなく、吸収スペクトルの異なる 2 つの状態 A、B を可逆的に生成する現象である。



フォトクロミズムの研究は 1876 年、ter Meer により最初の報告が出され³⁾、1956 年には Hirshberg がフォトクロミック化合物を光記録材に用いることを提案している⁴⁾。この記録・消去の原理は、2 つの状態間の色の違い、いいかえれば光吸収帯の違いを利用することである。すなわち、ある波長の光を照射し色を変化させ (情報の記録) 変化後の状態が効率的に吸収する波長の光を照射してまたは加熱により、再び元の色に戻す (書き込んだ情報の消去)、という記録・消去方式である。

つぎに、光反応基本形式にしたがって、フォトクロミズムが発現する可能性について考察する。

1) 光解離反応の場合、一般に量子収率は気相では光エネルギーが十分に大きければ、1に近い値となる場合が多い。分解されたフラグメント $A\cdot$ 、 $B\cdot$ (遊離基)は、もとの分子に較べてA-B間の結合エネルギーに等しいだけエネルギーが高い。このため反応の前後で吸収スペクトルが大きく変化することが予想される。したがって、もし $A\cdot$ 、 $B\cdot$ を安定に取り込むことができれば、光記録材料として適応可能であろう。しかし、分子ABを気相反応で光分解した場合と同様に、 $A\cdot$ と $B\cdot$ が均一系内に存在すれば、当然両者はすみやかに再結合し、結合エネルギーに相当する熱量を放出しつつ元に戻ってしまう。

2) 光異性化反応、3) 光付加反応を用いたフォトクロミック分子の研究はきわめて広範になされており、2)では、アゾベンゼンのシストランス異性化、3)では、スピロピラン-メロシアニンの開環・閉環反応⁵⁾などが知られている。

4) 光イオン化の場合、中性分子のイオン化エネルギーは、光の波長にして190 nm以下であり、通常はレーザー多光子イオン化が必要である。生じた M^+ は反応して変化する場合もあるが、多くは短時間に電子と再結合してもとの分子Mに戻る。反応が可逆に起こっても、生成物を定常的に系内に蓄積するには、特別の固相系が必要である⁶⁾。

5) 電荷移動の系について考察する。光によるドナーD、アクセプターAの間の電子移動はDまたはAを励起するか、あるいは $D\cdots A$ 間の電荷移動 (Charge Transfer: CT) 吸収帯の光励起で生じることが古くから知られている⁷⁾。これは、光誘起電子移動反応あるいは光誘起酸化還元反応という基本的な化学反応の一つであり、広範囲な物理化学的な研究がなされている⁸⁾。D、Aの少なくとも一方がエレクトロクロミズム (電気エネルギーによる酸化還元で色相が変化する現象) を示すものであれば、光誘起電子移動によるフォトク

ロミズムの発現が可能である。

均一溶液中では、酸化還元種が生成しても、通常極めて速い逆電子移動反応が起こるために、定常状態で観測可能な電荷分離状態を達成することは困難である。電荷移動を光記録などに用いるためには、逆電子移動反応をいかに制御するかが解決されるべき重要な問題である。

自然界では、たとえば植物の光合成が、光誘起電子移動反応を利用して二酸化炭素と水から有機物を合成する、光による物質変換過程（化学エネルギー変換）を実現している⁹⁾。集光性アンテナ色素と呼ばれる部分で、広い波長域の光を吸収し、色素間で高効率エネルギー移動を起こし、反応中心の色素が励起される。次に、反応中心の色素と電子受容体との間で電荷分離が起こり、電子は精密に配列制御された分子間で移動し、様々な化学反応が連動される。逆電子移動が起こらず量子収率がほぼ1に近い完全な電荷分離が達成されるのは、種々の電子供与体と受容体が指向的な電子移動を可能にする配置、配列を取っているためと考えられてきた。このように、逆電子移動反応を抑える光合成のような場を構築することができれば、光誘起電子移動反応をフォトクロミック分子として応用することができる。

逆電子移動反応を制御する方法として、つぎの2点が考えられる。

① 逆電子移動反応が起こり難い、電子移動が一方向に指向性のある系を構築する。

② 電子移動過程にポテンシャル障壁が存在する系を構築する。

①に関して、例えば松尾らは、合成二分子膜系に担持した電子供与体D、受容体A間の光誘起電子移動について検討し、二分子膜系における分子配列が電荷輸送に有用であることを示した¹⁰⁾。例えば、電子受容体であるビオローゲンを末端基とする両親媒性化合物を用いて二分子膜を構成した場合、ビオローゲン誘導体は光誘起されたポルフィリンやルテニウム錯体から電子を受け取り、迅速な逆電子移動に桔抗する速度で隣接するビオローゲン基間の電子交換が容易

に進行し、電荷分離が達成されることを明らかにした。この結果は、二分子膜を用いた機能性分子の配向制御が、逆電子移動反応を制御する場を提供していることを示しているが、系そのものは複雑である。

②に関しては、②の条件を満足する電荷移動 (CT : Charge Transfer) 錯体を用いることが有用であることがわかる。CT 錯体は次のような特性を有している。

○ほとんどのCT 錯体が可視域に特性吸収 (CT 吸収) を示す。

○CT 吸収帯を光励起すると、その励起状態では完全な電荷分離が起こる。

○電子供与体・受容体の組合せで様々な化合物が構築できる。

○光増感剤なしで電子移動を起こすことが可能。

このようにCT 錯体は低エネルギーで光反応 (フォトクロミズムなど) を駆動することができて、構成系を簡単にできる可能性を持っている。

一般的なCT 錯体を光励起すると可逆的な電荷分離が起こることは、フラッシュフォトリシスなどで確認されている。しかしながら通常は非常に速い逆電子移動反応が存在し、定常的電荷分離を達成するには至っていない。DとAが接触していて、いわゆるエキサイプレックス (exciplex) と呼ばれるように互いにクーロン力で引き合っているときには、すみやかに電子はもとに戻る。この寿命は数ナノ秒程度とされ、ふつうの分子一重項励起準位の寿命と変わらない。均一溶液中では D^+ と A^- はそれぞれ溶媒和によりかなり安定化されるので、 D^+_{solv} と A^-_{solv} はもとの状態に対し、溶媒和を受ける分だけ低いエネルギーとなる。これらが、それぞれ別個に反応を起こさないときには、 D^+ と A^- が再結合して、二次反応速度式に従いもとのDとAに戻る。生成した酸化還元種を可逆的に有効に活用するためには、とくにフォトクロミック材料として用いるためには、②の条件を満足するD、Aを選択しなければならない。

4,4'-ビピリジニウムイオンは、多くの有機中性分子あるいは有機、

無機イオンとの間で電荷移動 (CT) 相互作用することが知られていて^{11)、12)}、安定なエレクトロクロミズムを示すことから、本研究の目的に最もふさわしい候補である。また4,4'-ビピリジニウムイオンの還元体はプロトン還元する能力を有しているので、光増感剤なしで水の光分解反応を起こすことも可能であり、光エネルギーの化学的変換系を構築する上でも有用な分子である。

本論文では、その対イオンとして化学的安定性および疎水性の優れたテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートアニオン (TFPB⁻)¹³⁾を用いて、特異的電荷移動相互作用が起こることおよびそのCT錯体が、定常的・可逆的電荷分離を達成できることを明らかにした。光誘起電子移動反応による定常的・可逆的電荷分離、またその結果としてフォトクロミズムが観測された系としては初めてのものである。

本論文は全部で7章から構成されている。第2章では、本研究で用いた化合物、測定法について述べる。第3章では、4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体の特異的CT相互作用について検討した。その結果、4,4'-ビピリジニウムイオンとテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートアニオン (TFPB⁻) との間で、その構成成分にない新しいCT吸収帯を有するCT錯体が形成されること、またそのCT錯体形成に極めて時間がかかる特異な挙動を示すことがわかった。第4章では、CT吸収帯光励起による光誘起電子移動反応について検討した。その結果、4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体では、CT吸収帯光励起により可逆な電荷分離が達成でき、それに伴いフォトクロミズムが観測された。

第5章では、CT励起状態からの失活過程として、ケイ光を放出する輻射過程が存在することを明らかにした。観測されたケイ光は、イオン対CT錯体で観測された初めてのCT励起状態からの発光である。また、4章で示した電荷分離反応に伴って、CT発光強度を制御できることを明らかにした。第6章では、4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体をポリマー系および累積膜系に応用を図り、C

T 錯体のミクロ環境の変化により、逆電子移動反応（消色反応）が影響を受けることを明らかにした。

第 7 章ではこれらの結果をまとめて本研究で得られた成果の意義について述べる。

参考文献

- 1) 田附重夫, “次世代産業基盤技術シンポジウム 第2回
光反応材料” 要旨集, 3(1988).
- 2) 坪村 宏, “励起状態の化学 (講座有機反応機構 12)”,
東京化学同人 (1967).
- 3) E. ter Meer, Ann. Chem., 181, 1(1876).
- 4) Y. Hirshberg, J. Am. Chem. Soc., 78, 2304(1956).
- 5) T. Yoshida, A. Morinaka, N. Funakoshi, J. Chem. Soc.,
Chem. Commun., 437(1986).
- 6) A. Tsuchida, M. Yamamoto, Polym. Bull., 20, 297(1988).
- 7) Z.G. Gurdlund, Polymer Letters, 6, 57(1968).
- 8) 化学総説 No.33, “有機光化学の新展開”, 学会出版センター
(1982).
- 9) 田伏 岩夫, 松尾 拓, “明日のエネルギーと化学 - 人工光合成”,
化学同人(1979).
- 10) T. Matsuo, T. Nagamura, T. Sakamoto, Makromol. Chem.,
Suppl., 14, 119(1985).
- 11) B.G. White, Z. Hoffman, J. Phys. Chem., 88, 5660(1986).
- 12) C.C. Bird, A.T. Kuhn, Chem. Soc. Rev., 10, 49(1981).
- 13) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda,
H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc., Jpn., 57, 2600(1984).

第2章 使用した化合物と測定法

2-1 序

第1章で、フォトクロミズムを発現する光反応として電荷移動の可能性を示唆した。すなわちフォトクロミック分子として電荷移動(C T)錯体の可能性を示した。C T錯体を光反応で用いるには

- ①構成成分(電子供与体および電子受容体)のいずれかが光反応により分解し、酸化種あるいは還元種を系内に蓄積する
- ②光反応で生成した電荷分離種が準安定状態になり、定常的・可逆的に系内に蓄積する

が考えられる。フォトクロミズム発現のためには②の条件を満たし、

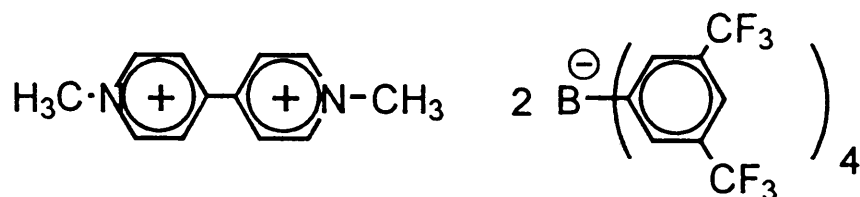
- ③構成成分の少なくとも一つがエレクトロクロミズムを示す

必要がある。4,4'-ビピリジニウムイオンは様々な有機中性分子あるいは有機、無機イオンと電荷移動(C T)相互作用することが知られていて、その一電子還元体(ラジカルカチオン)はプロトンを還元し、水素を発生する能力がある。またこのラジカルカチオンは可視域に強い吸収を示し、安定なエレクトロクロミズムを示す。このような特徴から4,4'-ビピリジニウムイオンC T錯体は本研究目的に極めて有用な分子である。4,4'-ビピリジニウムイオンC T錯体の光反応で還元種(4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオン)を有効に用いるためには、電子供与体分解のもの(サクリフィシャルドナー)に限られていた。本研究では4,4'-ビピリジニウムイオンの対アニオンとしてサクリフィシャルドナーに代わる、化学的安定性および疎水性の優れたテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートアニオンを用いた。

2-2 使用した化合物と合成法

本研究で用いた4,4'-ビピリジニウムイオンの合成法について説明する。

- (1) N,N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム・ジテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート
略号MV²⁺(TFPB⁻)₂



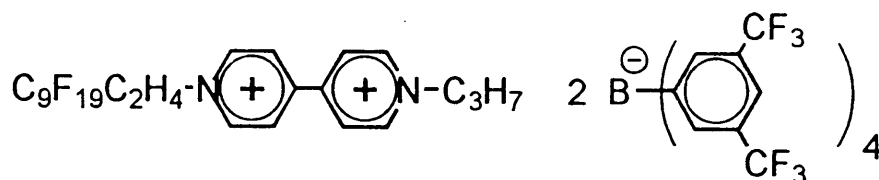
N,N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウム・ジクロリドをメタノールに溶解させ、2倍当量のナトリウム・テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートを加え、析出した固体をろ過後、ろ液よりメタノールを留去し、得られた淡黄色固体を水-メタノール(1:4)混合溶媒より再結晶した。

元素分析値 C : 47.78 % H : 2.08 % N : 1.49 %

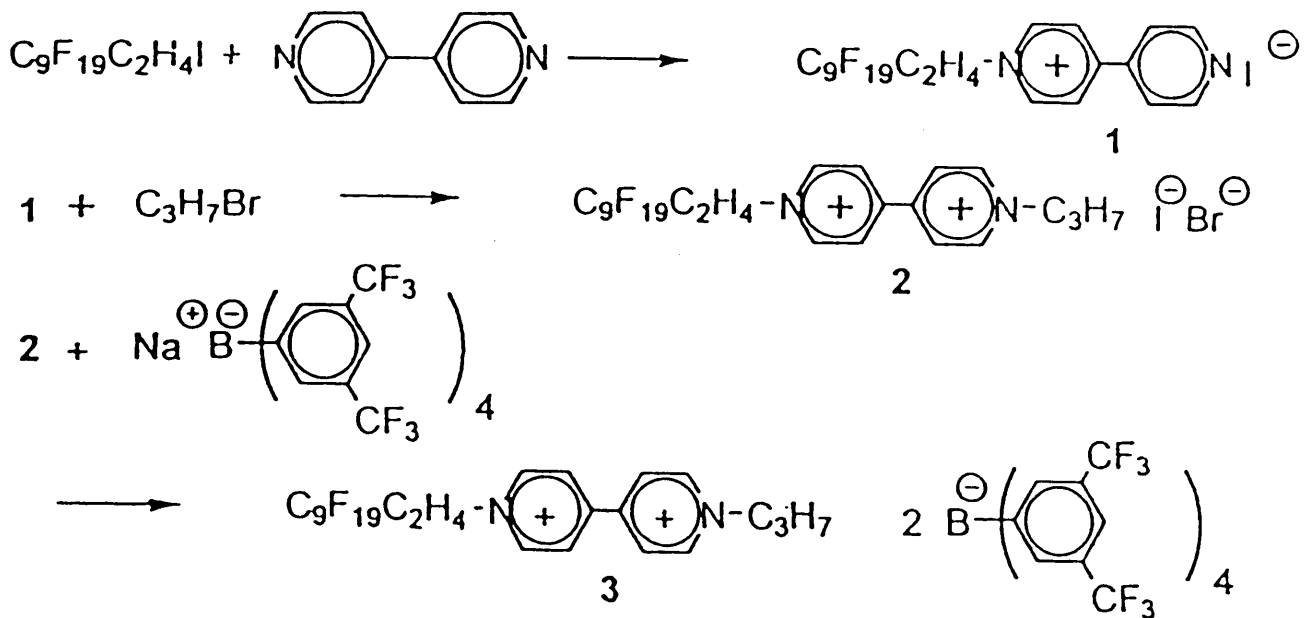
計算値 C₇₆H₃₈N₂F₄₈B₂

C : 47.73 % H : 2.00 % N : 1.46 %

- (2) N-プロピル-N'-(1H,1H,2H,2H-ノナデカフルオロウンデシル)-4,4'-ビピリジニウム・ジテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート
略号FV²⁺(TFPB⁻)₂



以下の経路にしたがって合成した。



a) 1H, 1H, 2H, 2H-ノナデカフルオロウンデシル-4-(4'-ピリジル)
-ピリジニウム・ヨージド (1) の合成

1H, 1H, 2H, 2H-ノナデカフルオロウンデシル-1-ヨージドと4, 4'-ビピリジンをDMF (ジメチルホルマミド) 中で、90℃で3日間加熱した。反応後、析出した固体をエタノールから再結晶し黄色固体を得た。NMRで構造を確認した。収率68%、m. p ~ 246℃ (分解)

(b) N-プロピル-N'-(1H, 1H, 2H, 2H-ノナデカフルオロウンデシル)
-4, 4'-ビピリジニウム・ヨージド・プロミド (2) の合成

1をDMFに溶解させ、プロピルプロミドを加えて、80℃で40時間加熱した。反応後、DMFを留去して得られた固体をメタノールで再結晶した。NMRで構造を確認した。収率23%、m. p 300℃以上。

(c) N-プロピル-N'-(1H, 1H, 2H, 2H-ノナデカフルオロウンデシル)
-4, 4'-ビピリジニウム・ジテトラキス [3, 5-ビス (トリフル
オロメチル) フェニル] ボレート (3) の合成

2のメタノール溶液を塩素型陰イオン交換樹脂に通し、対アニオンをCl⁻イオンに交換した。次に、メタノールに溶解したこのCl⁻塩に2倍当量のテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニ

ル]ポレートナトリウム塩のメタノール溶液を加え、析出した固体をろ過後、ろ液よりメタノールを留去して得られた白色固体を水-メタノール (1 : 4) 混合溶媒で再結晶した。

収率95%、m. p 300℃以上。

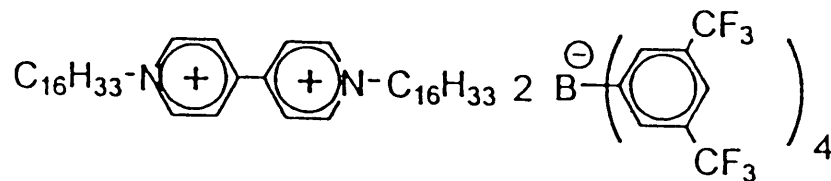
NMR(CD₃OD, TMS); δ 0.9[3H, bt, -(CH₂)₂CH₃], 2.3[2H, t, -CH₂-CH₂-CH₃], 5.1[2H, t, C₉F₁₉-CH₂-CH₂], 7.4[24H, s, TFPB⁻7°プロトン], 8.5, 9.1[8H, d, ヒ°ヒ°リジニウム環7°プロトン],

(元素分析値 C : 43.55 % H : 1.81 % N : 1.20 %

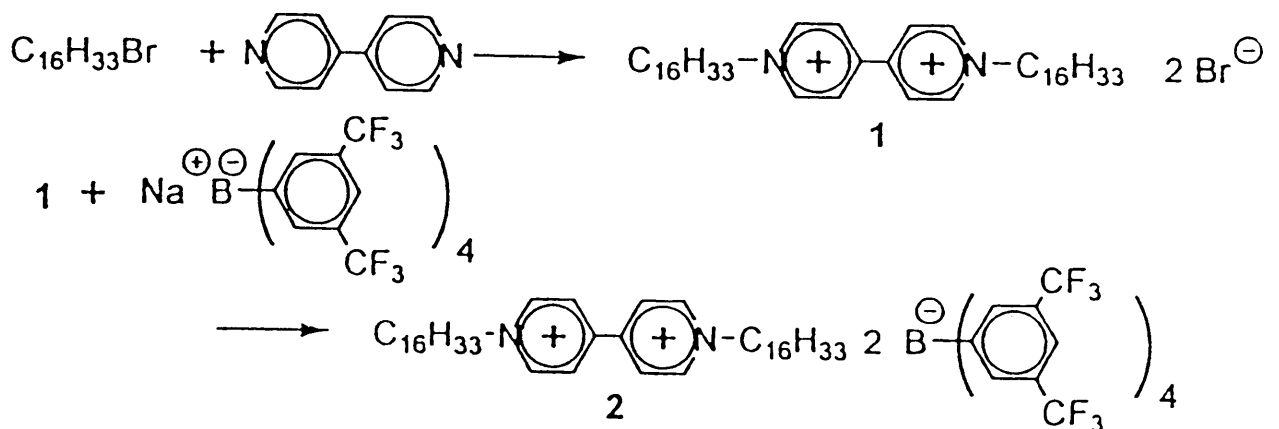
計算値 C₈₈H₄₃N₂F₆₇B₂

C : 43.59 % H : 1.79 % N : 1.16 %

(3) N,N'-ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム・ジテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ポレート (略号HV²⁺)



以下の経路にしたがって合成した。



(a) N, N'-ジヘキサデシル-4, 4'-ビピリジニウム・ジブロミド (1) の合成

ヘキサデシルブロミドと4, 4'-ビピリジルをDMF中で、90℃で3日間加熱した。反応後、析出した固体をエタノールから再結晶し黄色固体を得た。NMRで構造を確認した。収率82%、m. p 300℃以上。

(b) N, N'-ジヘキサデシル-4, 4'-ビピリジニウム・ジテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート (2) の合成

1のメタノール溶液を塩素型陰イオン交換樹脂に通し、対アニオンをCl⁻イオンに交換した。次に、メタノールに溶解したCl⁻塩に2倍当量のテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートナトリウム塩のメタノール溶液を加え、析出した固体をろ過後、ろ液よりメタノールを留去して得られた白色固体を水-メタノール(1:4)混合溶媒で再結晶した。収率96%、m. p 300℃以上。

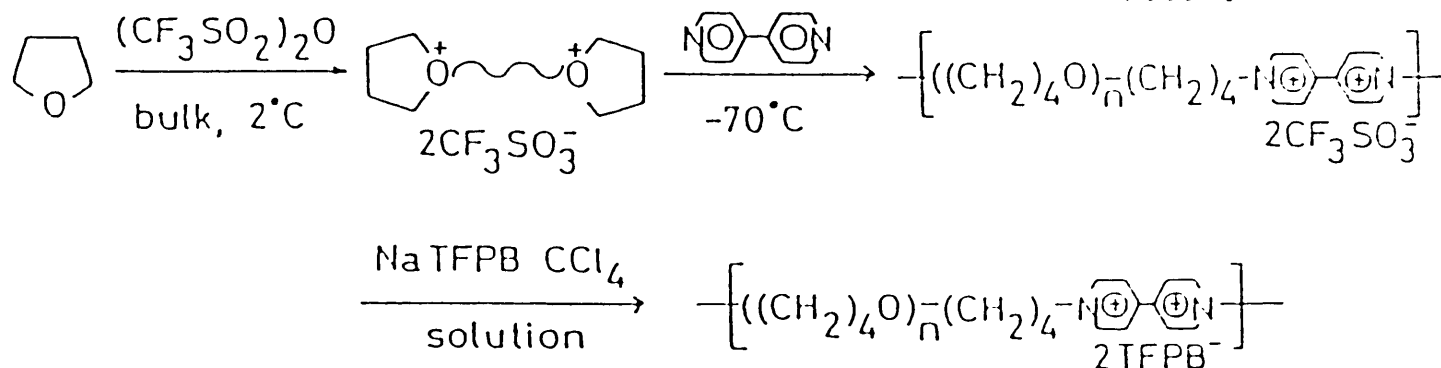
NMR(CD₃OD, TMS); δ 0.9[6H, bt, -(CH₂)₁₅-CH₃], 1.3~1.6[62H, s, -CH₂-(CH₂)₁₄-CH₃], 3.6[4H, m, -CH₂(CH₂)₁₄CH₃], 7.4[24H, s, TFPB⁻7^oプロトン], 8.5, 9.1[8H, d, ビピリジニウム環7^oプロトン]

元素分析値 C : 54.58 % H : 4.12 % N : 1.17 %

計算値 C₁₀₄H₉₆N₂F₄₈B₂

C : 54.60 % H : 4.15 % N : 1.20 %

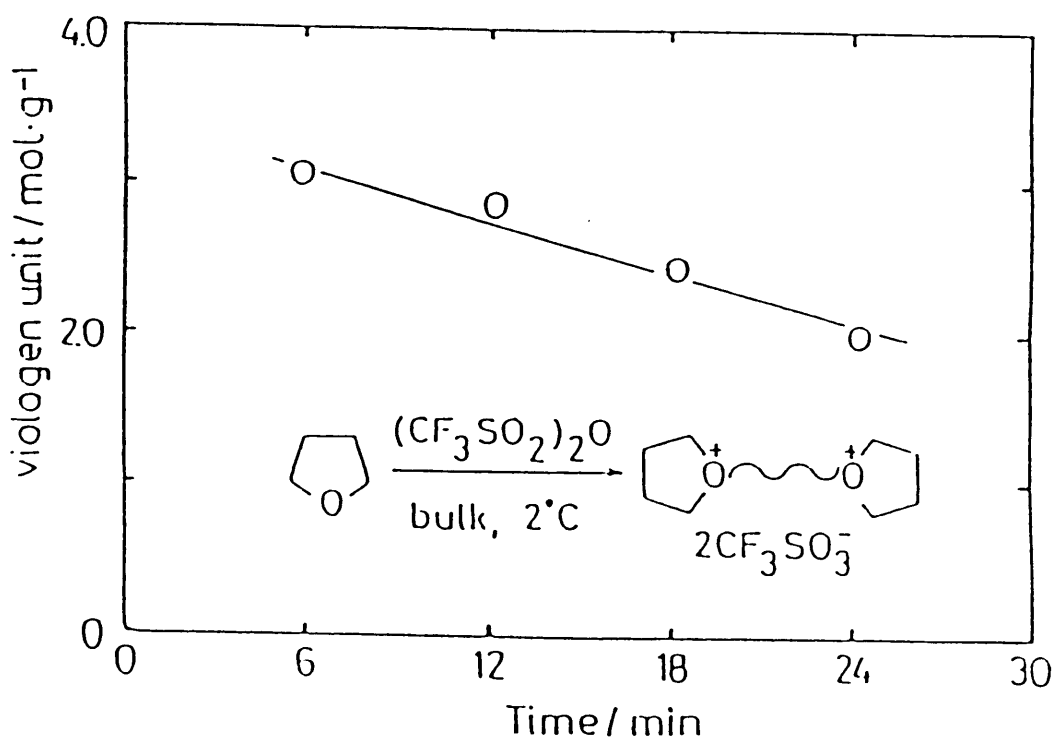
(4) 主鎖に4, 4'-ビピリジニウム基を持つゴム状高分子



スキームに合成経路を示す。無水テトラヒドロフラン (THF)

と重合開始剤としてトリフルオロメタンスルホン酸無水物をモル比 100:1 で混合し、窒素雰囲気下 2°C で 15 分間かくはんした。次に、この溶液を -70°C に保ち、4,4'-ビピリジンの THF 溶液を加えて、約一時間攪拌して混合物を反応させた^{1)~3)}。得られた溶液は、水で再沈し生成物を精製した。NMR により構造を確認した。また、吸収スペクトルを測定すると 260 nm にピークをもち、メチルビオローゲンとほとんど一致していた。メチルビオローゲンと同じモル吸光係数 ($\epsilon_{260} = 1.95 \times 10^4$) と仮定すると⁴⁾、PV²⁺ 中のビオローゲン部位の濃度は $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ となった。図 2-1 に示すように、ビオローゲン部位の濃度は THF の重合時間に依存した。

NMR(CD₃OD, TMS); δ 1.6 [144H, tb, -O-CH₂(CH₂)₂CH₂-O-], 3.3 [48H, m, -O-CH₂(CH₂)₂CH₂-O-], 7.4 [24H, s, TFPB^{-7°}プロトン], 8.5, 9.1 [8H, d, ビピリジニウム環^{7°}プロトン]



2-1 テトラヒドロフラン重合時間と導入される4,4'-ビピリジニウム基の相関

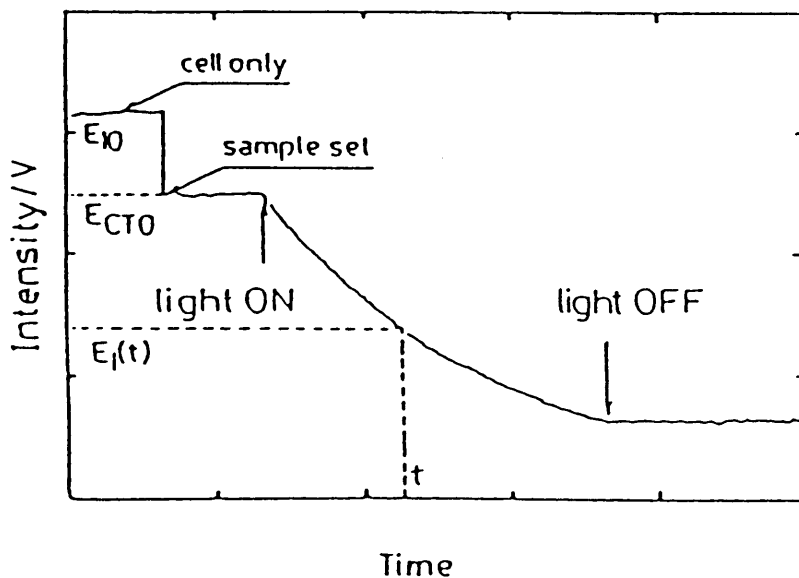
2-3 光反応の量子収率の評価

光反応の量子収率を算出するには、反応物が吸収した光量と反応生成物の量を知る必要がある。反応物に吸収される光は照射光の一部で、残りの光は試料を透過する。したがって光反応にともない反応物が減少するにつれて吸収する光量も変化するわけで、光量変化から容易に反応物に吸収された光量もわかる。

実際に光反応の量子収率を求めるにあたっては、次のような仮定を行なった。

- (1) 照射光は単色光である
- (2) 光反応は、光励起された反応物の一部が生成物になり、残りはすべて反応物に戻るといふ、単純反応である。
- (3) TFPB⁻ と相互作用していない4,4'-ビピリジニウムイオンは光反応に関与せず、測定時間内に光反応で消費される4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体の供給はない。

励起波長を λ_1 とし、 λ_1 ではCT錯体も生成物のラジカルも吸収があるとす。そして λ_1 での光強度をフォトダイオードでモニターしていると、その出力変化は、ラジカル生成にともなう図2-2のように変化することが予想される。



- E_{10} : 空セルのみの出力
 E_{CT0} : 光照射前の試料の出力
 $E_1(t)$: 時間 t での試料の出力

図2-2 光反応におけるフォトダイオードの出力変化

$[MV^{2+}]_0 = [CT]_0 = C_0$ 、 $[MV^{2+}]_0$: 試料の仕込量
 $[ラジカル] = C(t)$ 、 $[ラジカル]$: ラジカルの濃度
 $[CT] = C_0 - C(t)$ 、 $[CT]$: CT錯体の濃度
 とすると、

$$A_{CT0} = \epsilon_1 \cdot C_0 \cdot l = - \log \frac{E_{CT0}}{E_{I0}} \quad (1)$$

$$A_{CT} + A_1(t) = - \log \frac{E_1(t)}{E_{I0}} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \cdot \{C_0 - C(t)\} \cdot l + \epsilon_{R1} \cdot C(t) \cdot l \\ = - \log \frac{E_1(t)}{E_{I0}} \end{aligned} \quad (3)$$

ϵ_1 : λ_1 でのCT錯体のモル吸光係数、

A_{CT} : t時間後のCT錯体の吸光度、

$A_1(t)$: t時間後のラジカルの吸光度、

ϵ_{R1} : λ_1 でのラジカルのモル吸光係数

ラジカルの吸収はCT錯体の吸収がない波長 λ_2 において観測できて、

$$A_2(t) = \epsilon_2 \cdot C(t) \cdot l \quad (4)$$

となるので(2)式は、これより $C(t)$ は

$$\begin{aligned} C(t) &= \frac{C_0 \cdot \epsilon_1 \cdot l + \log \{E_1(t) / E_{I0}\}}{l \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_{R1})} \\ &= \frac{\log \{E_{CT0} / E_{I0}\} - \log \{E_1(t) / E_{I0}\}}{l \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_{R1})} \\ &= \frac{\log \{E_{CT0} / E_1(t)\}}{l \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_{R1})} \end{aligned} \quad (5)$$

吸収された全光子数 = $(1/k) \cdot \{E_{I0} - E_1(t)\}$ 、ただし、 k は換算係数。

CT錯体が吸収した光子数を N_D とすると、

$$\begin{aligned}
N_p &= \frac{A_{CT}}{A_{CT} + A_1(t)} \times \frac{\{E_{10} - E_1(t)\}}{k} dt \\
&= \frac{-\log \{E_1(t)/E_{10}\} - H \log \{E_{CT0}/E_1(t)\}}{-\log \{E_1(t)/E_{10}\}} \\
&\quad \times \frac{\{E_{10} - E_1(t)\}}{k} dt \quad (6)
\end{aligned}$$

但し $H = \frac{\epsilon_{R1}}{\epsilon_{R1} - \epsilon_1}$

故に、

$$\begin{aligned}
N_p &= \frac{h}{\epsilon_{R1} \times k} \times E(t) \\
&\times \frac{\epsilon_{R1} \log \{E_{CT0}/E_{10}\} + \epsilon_1 \log \{E_{10}/E_1(t)\}}{\log \{E_1(t)/E_{10}\}} dt \quad (7)
\end{aligned}$$

$$E(t) = E_{10} - E_1(t)$$

$$k = \frac{hc \times 10^7}{\lambda} \times R_r \times I_s \quad (8)$$

h : プランク定数、

c : 光速度、

R_r : フォトダイオードの光電流測定回路のフィードバック抵抗 (Ω)

I_s : フォトダイオードの照射感度 (mA/W)

また、光照射時間 t でラジカルが $C_R(t)$ (M) できたとする、ラジカル生成量 N_R は、

$$N_R = \frac{N_A \cdot V}{1000} \times \frac{C_R(t)}{t} \quad (9)$$

但し、 N_A : アボガドロ数、 V : 試料の体積。

よって量子収率 Φ は、以下の式で表される。

$$\Phi = N_R / N_P \quad (10)$$

測定装置を図 2 - 3 に示す。光源は高安定 150W Xe - Hg ランプを用いて、モノクロメーターで分光し 405 nm の単色光を光反応に用いた。計算に用いたモル吸光係数は、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ では 3 章で求めた値を、 $MV^{2+}(TPB^-)_2$ では文献値⁷⁾を用いた。

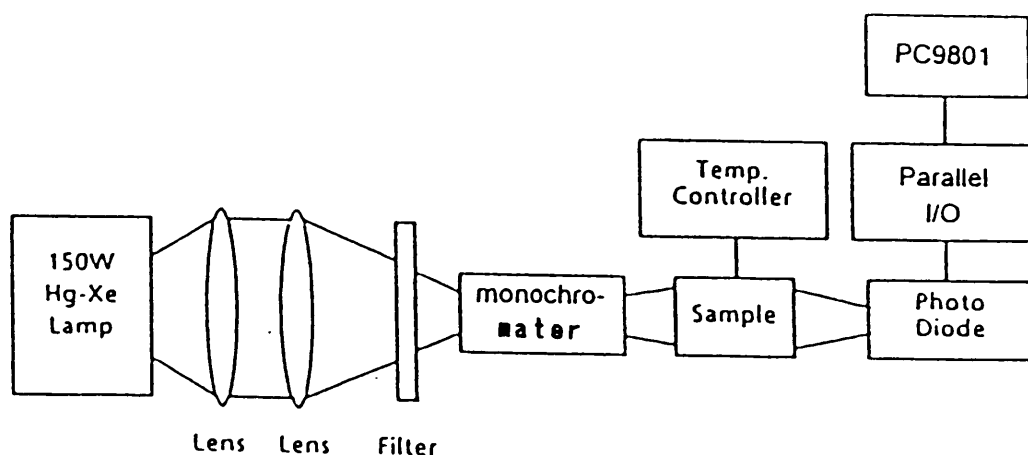


図 2 - 3 光量子収率測定装置のダイアグラム

2 - 4 CT 発光 (CT 錯体のケイ光) の測定

2 - 4 - 1 ケイ光の測定

ケイ光測定はケイ光分光光度計 (日立製作所 (株) 650-10S 型) を用い、デジタルパネルメーターでデジタル化後、パラレル I / O でマイコン (富士通 (株) FM16β) に取り込み、得られた発光強度は、分光器および光電子増倍管の感度補正を行なった。ケイ光光度計の感度補正はケイ光標準溶液 (キニーネ 1 mM 0.1 N 硫酸溶液、4 - ジメチルアミノ - 4' - ニトロスチルベン 1 mM オルト - ジクロロベンゼン溶液) を用いて行なった。すなわち標準溶液からのケイ光を測定したときの光度計の出力を $I(\nu)$ 、正しいケイ光スペクトルを $f(\nu)$ とすると、補正係数 $F(\nu)$ は、

$$F(\nu) = C \cdot f(\nu) / I(\nu)$$

と求まる。定数 C は 23000 cm^{-1} での補正係数が 1.00 になるよう

に決めた⁸⁾。

2-4-2 ケイ光量子収率の測定

ケイ光を発する系について吸収された光量子の数 η_a とケイ光として再び放出された光量子の数 η_i の比 η_i / η_a をケイ光量子収率という。ケイ光量子収率の絶対測定例はきわめてわずかしかなかく、測定もきわめて困難である。そこでケイ光量子収率が既知で発光領域が近い試料を用いて、相対値を求めるほうが一般的である。本実験ではペリレンのエタノール溶液 ($\phi_F = 0.98$) を標準溶液として用いた⁸⁾。励起はペリレンの極大吸収波長 436 nm で行なった。ペリレン溶液の濃度は 436 nm における吸光度の値が測定試料とほぼ同じになるように調製した。

2-4-3 ケイ光寿命測定

測定は単一フォトン計数法で行なった。励起光源は 407 nm パルス光 (パルス幅 5 nm)、励起側にモノクロメーター (日本分光工業 (株) CT-10) を用い、発光は光学フィルター (東芝硝子 (株) Y-49 および Y-51 フィルター) を通して、光電子増倍管 (浜松ホトニクス (株) R-1477) で受光し、トリガーとした。計数は ORTEC 社計数率計で蓄積した。図 2-4 に装置の構成図を示す。

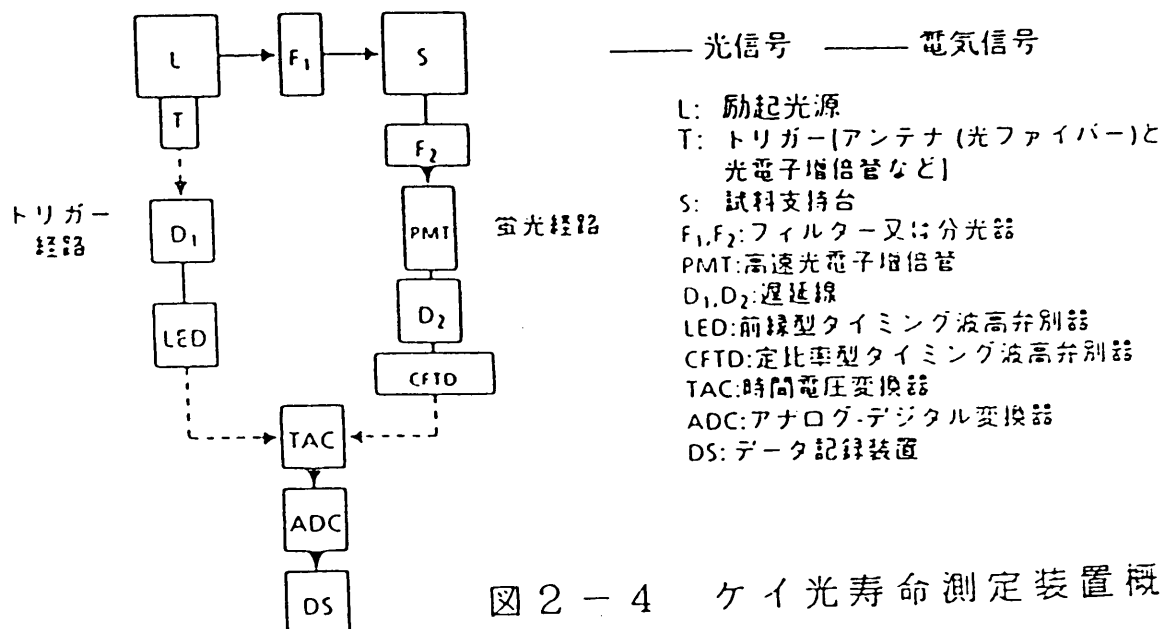


図 2-4 ケイ光寿命測定装置概略

2 - 5 累積膜系の構築

水面上の単分子膜を一定表面圧に圧縮し、気水界面を通して清浄な基板（石英板など）を垂直に上下させると、基板表面上に単分子膜を移し取ることができる。この垂直浸漬法（LB法）で作られる累積膜の形成過程には、次の3つの型がある。まず基板の降下時のみ単分子が移行する場合、膜分子の疎水基を基板に向け、親水基を空気側に向けて付着した構造の累積膜（X膜）が得られる。第2に基板の下降、上昇とも膜がついてくる場合、交互に親水基同士、疎水基同士を向かい合わせた2分子層の重なりからなる累積膜（Y膜）を形成する。第3は基板の降下時には膜がつかず、上昇時のみに付着する場合で、膜分子の親水基を基板に向けて、疎水基を空気側に向けた構造の累積膜（Z膜）が得られる。累積膜の構造は主として膜物質の、特に極性基の化学構造に支配されるが、水相のpHや含有塩類の種類や濃度、累積時の表面圧および温度、基板の上下速度、基板の種類や表面状態によっても影響される。その形成機構は累積比（基板の面積に対する、移し取られた水面上の膜面積の比）の測定などから調べられる。

2 - 5 - 1 累積条件

N, N'-ジヘキサデシル-4, 4'-ビリジニウム・TFPB⁻ (HV²⁺) は単独で累積が不可能であったので、良質の単分子膜を形成するアラキジン酸 (AA) を混合して混合膜系としての評価を行った。

サブフェイズとしては 0.25 mM CdCl₂、0.05 mM NaHCO₃ 水溶液 (pH = 6.3) を用い、測定温度 13°C において HV²⁺、AA をモル比 1 : 4 で混合した系の表面圧と分子占有面積の関係 ($\pi - A$ 曲線) を図 2 - 5 に示す。

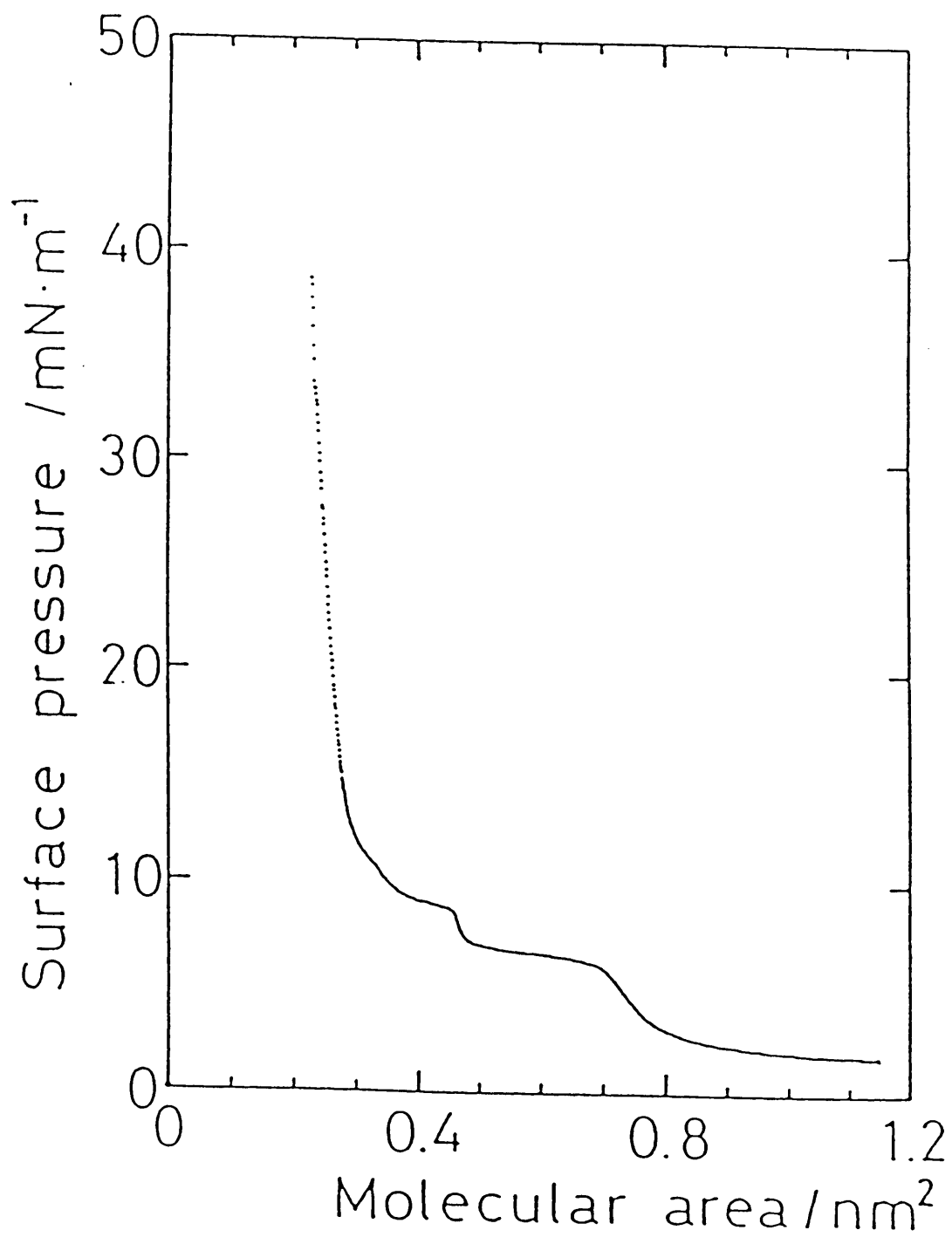


図 2 - 5 HV²⁺、AA (混合比 1 : 4) の π - A 曲線

2-5-2 電気容量測定による累積膜構造評価

累積膜の層状構造を検討する方法の1つとして、膜系の電気容量の測定があげられる。膜系のモデルとしては図2-6に示すとおりである。

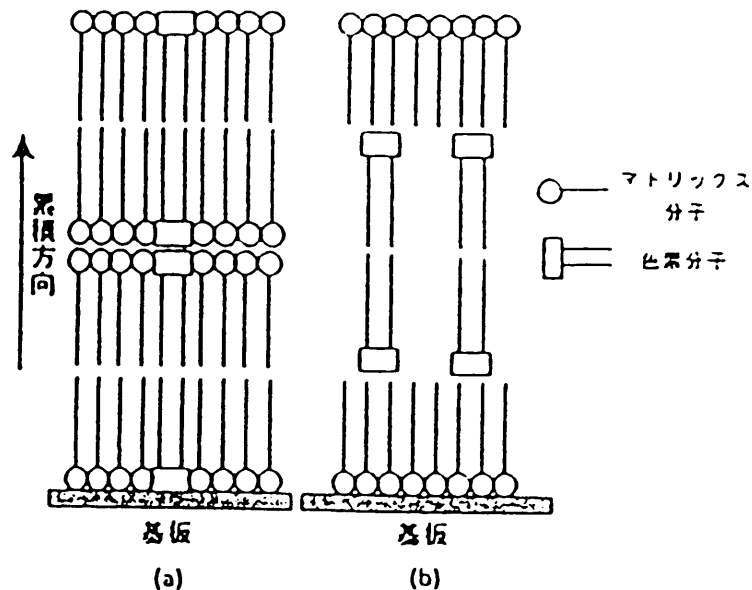


図2-6 累積膜の構造

(a)は各成分が同一面内に均一に分散された、通常観測される2成分系の膜構造であり、

(b)は膜面から一成分がスクイズアウトされた2層構造である。状態(a)では各層の電気容量 C_n は、

$$C_n = \frac{\epsilon_A \times S_A}{d_A} + \frac{\epsilon_v \times S_v}{d_v} \quad (2)$$

ここで S_A と S_v 、 ϵ_A と ϵ_v および d_A と d_v は AA (アラキジン酸)、 HV^{2+} の極限面積、誘電率および層厚である。この層が N 層あるので膜系全体としての容量 C_{Total} は、

$$\frac{1}{C_{Total}} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{C_n} \quad (3)$$

で表わせる。(2)式は並列型で、(3)式は直列型として回路評価した。

ところで、第6章でのべる π -A 曲線から $S_v = 4 S_A$ 、また分子モデルから、 $d_A = d_v$ と近似されるので、(2)式は、

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{d_A \times N}{S_A} \times \frac{1}{\epsilon_A + 4 \epsilon_v} \quad (4)$$

と表わすことができる。また AA のみ N 層累積した系において、容量 C'_{Total} は、

$$\frac{1}{C'_{Total}} = \frac{d_A \times N}{S_A} \times \frac{1}{\epsilon_A} \quad (5)$$

となる。もし2層構造 (b) を膜系がとるなら、膜系全体の容量 C_{Total} は各層で得られる容量 C_n 、すなわち HV^{2+} のみの層と AA のみの層の直列回路として評価することになるので、

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{d_A \times N}{S_A} \times \left(\frac{1}{\epsilon_A} + \frac{1}{\epsilon_V} \right) \quad (6)$$

となる。(4)、(5)、(6)式からわかるように、混合系の膜系が均一系 (a) であれば、層数 (N) VS $1/C$ をプロットして得られる傾きは、 AA のみの膜系のそれと比べて、値は小さくなる。また累積構造が2層構造 (b) であるなら、傾きは AA のみと比べて大きくなるはずである。 $1/C$ を層数 (N) に対してプロットして AA のみの系と、 AA と HV^{2+} の混合系の傾きを比較することにより層構造が決まり、(4)、(5)、(6)式から、 ϵ_V を見積もることができる。図2-7からわかるように、混合膜系の方が傾きが小さくなっているため、膜面に各成分が均一に分散されたものであることが示された。

2-5-3 X線回折による混合累積膜の構造解析

測定は九州大学中央分析センターの集中法粉末X線回折計 (Stoe社) を用いた curved position sensitive detector (PSD) により行った。X線解析用にはポリエステル (PET) シートに片側61層、混合系を累積したものをを用いた。測定は試料を基板 (PETシート) とともに短冊状に切断し束にしたものをを用い、基板面に平行にX線を入射して行った。図2-8に得られたX線解析パターンを示す。一層当たりの厚みは約 54.6 \AA でありほぼアラキジン酸の厚み ($55.2 \text{ \AA}^{9)}$) と一致した。

2-5-1、-2から HV^{2+} と AA の混合累積膜では各成分は同一層に均一に存在していると結論できた。6章では本累積膜系を用いて、累積膜系におけるCT吸収帯光励起による電荷分離反応について考察した。

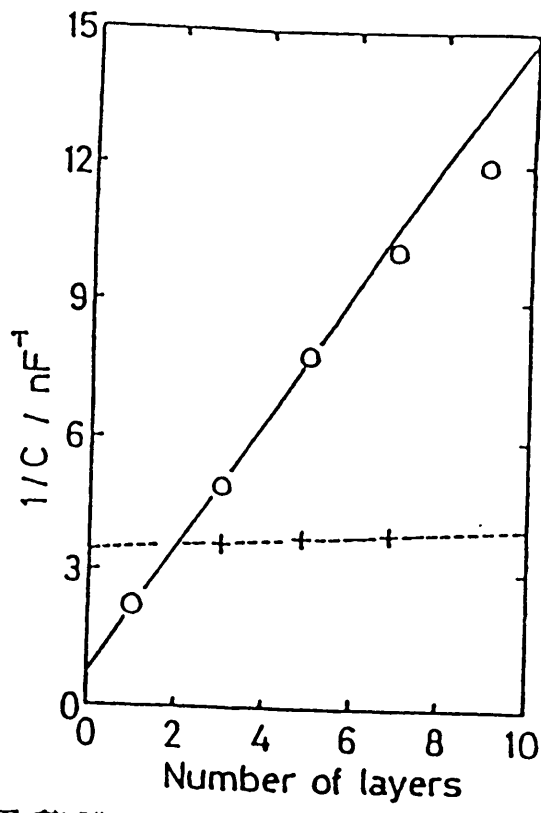


図 2 - 7 累積膜電気容量の膜厚依存性

○ : アラキジン酸 (AA) 単独累積膜

+ : HV^{2+}/AA (1 : 4) 混合累積膜系

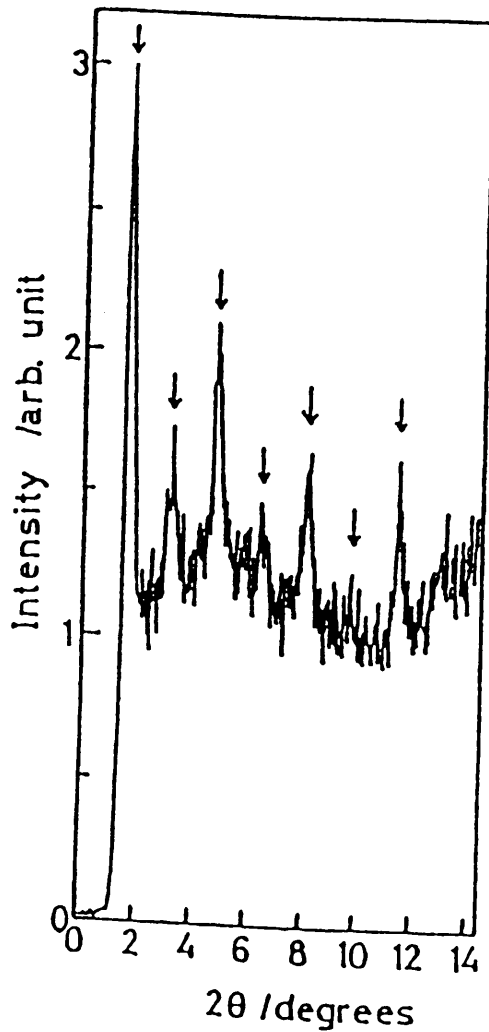


図 2 - 8 HV^{2+}/AA (1 : 4) 混合累積膜 (60 層) の X 線回折パターン。↓ : 1 ~ 7 次の回折を示す。

参考文献

- 1) S. Kohjiya, T. Hashimoto, S. Yamashita, M. Irie, Chem. Lett., 1497(1985).
- 2) S. Smith, A. J. Hubin, J. Macromolecules, 16, 210(1983).
- 3) S. Kohjiya, T. Ohtsuki, S. Yamashita, Makromol. Chem., Rapid Commun., 2, 417(1981).
- 4) M. Furue, S. Yamanaka, L. Phat, S. Nozakura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 19, 2635(1981).
- 5) R. E. Sasson, S. Gershuni, J. Rabani, J. Phys. Chem., 89, 1937(1985).
- 6) M. S. Simon, P.T. Moore, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1(1975).
- 7) B.P. Sullivan, W.J. Dreesick, T.J. Meyer, J. Phys. Chem., 86, 1473(1982).
- 8) 金岡 祐一他編, 「蛍光測定の原理と生体系への応用」, 共立出版 (1974).
- 9) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, M. Miyahara, Y. Otsubo, J. Appl. Phys., 48, 771(1977).

第3章 4,4'-ビピリジニウム・(TFPB⁻)₂ 塩の特異的な電荷移動 (CT) 相互作用

3-1 序

本研究で定義する電荷移動 (CT) とは、二分子間または分子内の原子団間の電荷 (電子) 移動を指し、イオンと原子または分子との衝突によって電荷がイオンから中性の原子あるいは分子移動する、いわゆる電荷移行ではない。電荷移動が比較的容易におこる系では CT 構造のエネルギーが低く、基底状態と混じって系を安定化する。分子間でこれによる結合力が電荷移動力で主である場合、CT 錯体と呼ぶ。たとえばキノヒドロンの形成は電子供与体 D (ヒドロキノン) から電子受容体 A (ベンゾキノン) に電子が部分的に移動して結合が生じたものである。すなわち非結合構造と電荷移動構造との共鳴によって説明され、両者の波動関数をそれぞれ、 Ψ_{AD} , Ψ_{A-D+} とすれば、この共鳴の結果 $a\Psi_{AD} + b\Psi_{A-D+}$ と $b'\Psi_{AD} - a'\Psi_{A-D-}$ (一般に $a' \approx a \gg b' \approx b$) に対応する2つのエネルギー準位を生じる。両準位間の遷移によるスペクトルは、各構成成分には認められないもので、DとAとの間の電子移動を伴ない電荷移動 (CT) スペクトルと呼ぶ。一般的に分光学的に観測できる場合が多く、電荷移動 (CT) 相互作用の直接的証拠となる。

4,4'-ビピリジニウムイオンは良好なカチオン性の電子受容体 (アクセプター) として、様々な有機中性分子あるいは有機、無機イオンと電荷移動錯体 (CT 錯体) を形成することが知られており¹⁾、また著しい吸収変化を伴う可逆的な酸化還元反応 (エレクトロクロミズム) を行なう特性を有している。4,4'-ビピリジニウムイオンの一電子還元体 (ラジカルカチオン) は、プロトンを還元し水素を発生する能力があるので、光増感水分解反応の電子メディエーターとして広く用いられている。

近年、代表的メディエーターであるN,N'-ジメチル-4,4'-ビピリジニウムイオン（メチルビオローゲン、略号 MV^{2+} ）が、対イオンとしてサクリフィシャルドナーとの間でCT相互作用することがわかり、その光化学的特性が、非常に興味を持たれている^{1)~4)}。とくにCT吸収帯励起により、ドナーから4,4'-ビピリジニウムイオンへ電荷（電子）移動が起こり、系内に4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの蓄積が報告され、化学エネルギー蓄積として幅広い研究がなされている。

本章では、対イオンとして化学的安定性および疎水性が優れた $TFPB^-$ を用いた4,4'-ビピリジニウム・ $TFPB^-$ 塩が室温有機溶媒中で特異的な電荷移動相互作用を行ない、CT錯体を形成すること、参照用としてサクリフィシャルドナーで類似構造体である TPB^- を対イオンとする4,4'-ビピリジニウム・ TPB^- 塩について考察した。

3-2 電荷移動（CT）吸収スペクトル

メチルビオローゲン（ MV^{2+} ）の $TFPB^-$ 塩および TPB^- 塩について、有機溶媒中での紫外可視吸収スペクトルを調べた。

$MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 、 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ およびその構成成分の吸収スペクトルを示す（図3-1）。 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ では475 nmに吸収極大を有する吸収が、また $MV^{2+} (TPB^-)_2$ では extended tailとして各構成成分にない新しい吸収が観測された。これは4,4'-ビピリジニウムイオンをアクセプターに、 $TFPB^-$ あるいは TPB^- をドナーとするイオン対CT錯体のCT吸収である。またその吸光度は温度依存性を示し、低温ほど大きくなっている。

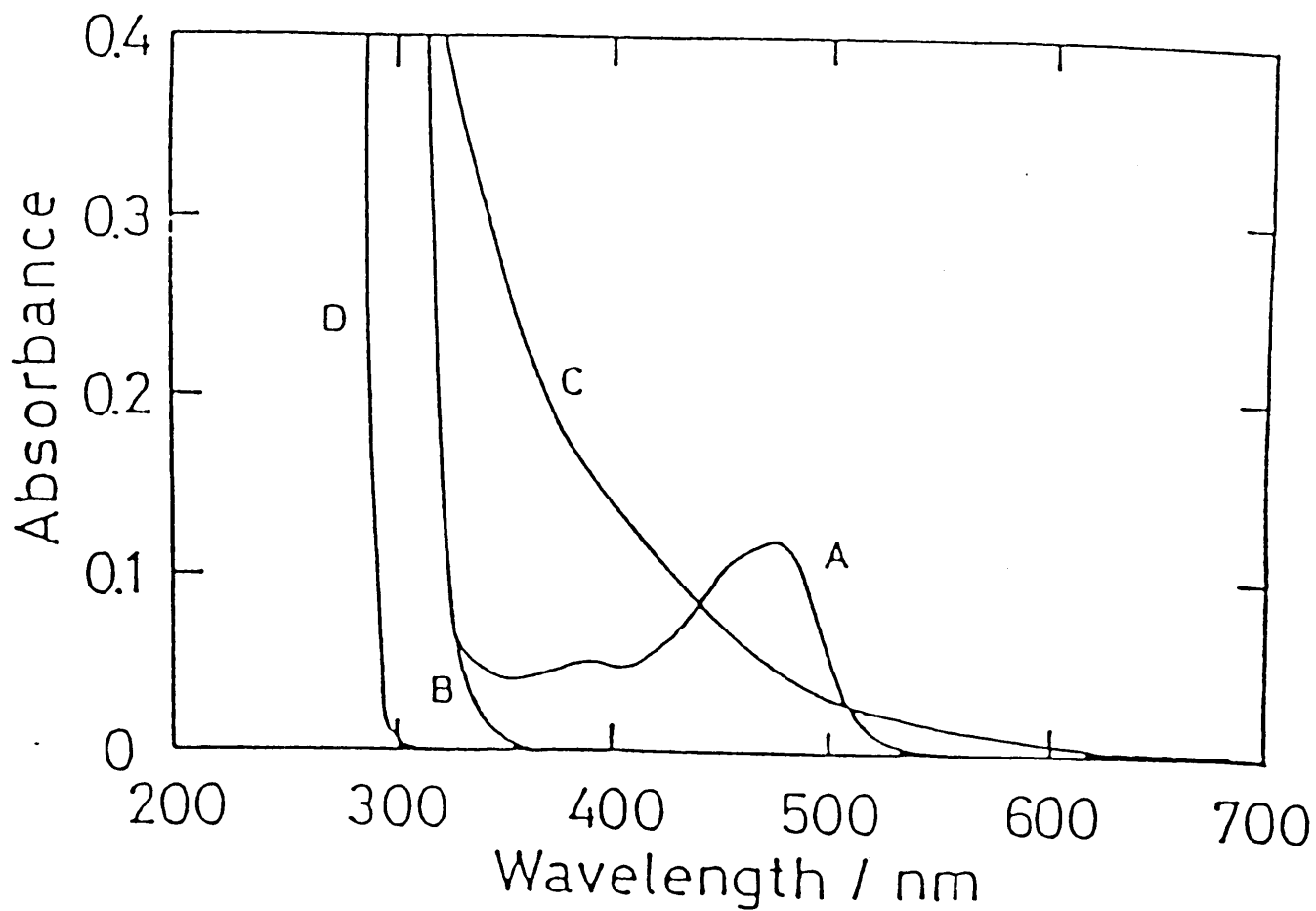


図 3 - 1 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 、 $MV^{2+} (TPB^-)_2$
 およびその構成成分の吸収スペクトル

A : $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 1.4 mM DME 溶液

B : $MV^{2+} Cl^-_2$ 1.0 mM メタノール溶液

C : $MV^{2+} (TPB^-)_2$ 1.0 mM アセトニトリル溶液

D : $Na^+ TFPB^-$ 2.0 mM メタノール溶液

また、 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ は、アセトニトリル中では肩のない、DME中では 355 nm に肩を持つ吸収スペクトルが観測された。

$MV^{2+} (TFPB^-)_2$ はメタノール中では 420nm に、DME 中では 475nm に吸収極大を有している。このように溶媒の極性を増加させると（誘電率 $\epsilon_{メタノール}:32.6$, $\epsilon_{DME}:5.02$ ）、吸収極大は短波長側にシフト（ブルーシフト）している。

このことは、図 3-2 に示すように、双極子モーメント (dipole moment: μ) が励起状態 μ_e よりも基底状態 μ_g でより大きいイオン対錯体 ($\mu_g > \mu_e$) で予想され⁵⁾、極性増加に伴い荷電状態が安定化されることに対応している。たとえば、このような溶媒の極性増加に伴うブルーシフトは、ピリジニウムヨウジドなどのイオン対 CT 錯体で観測されており⁶⁾、このことから $TFPB^-$ 塩あるいは TPB^- 塩で新しく観測された吸収は、CT 錯体によるものであることが強く示唆される。

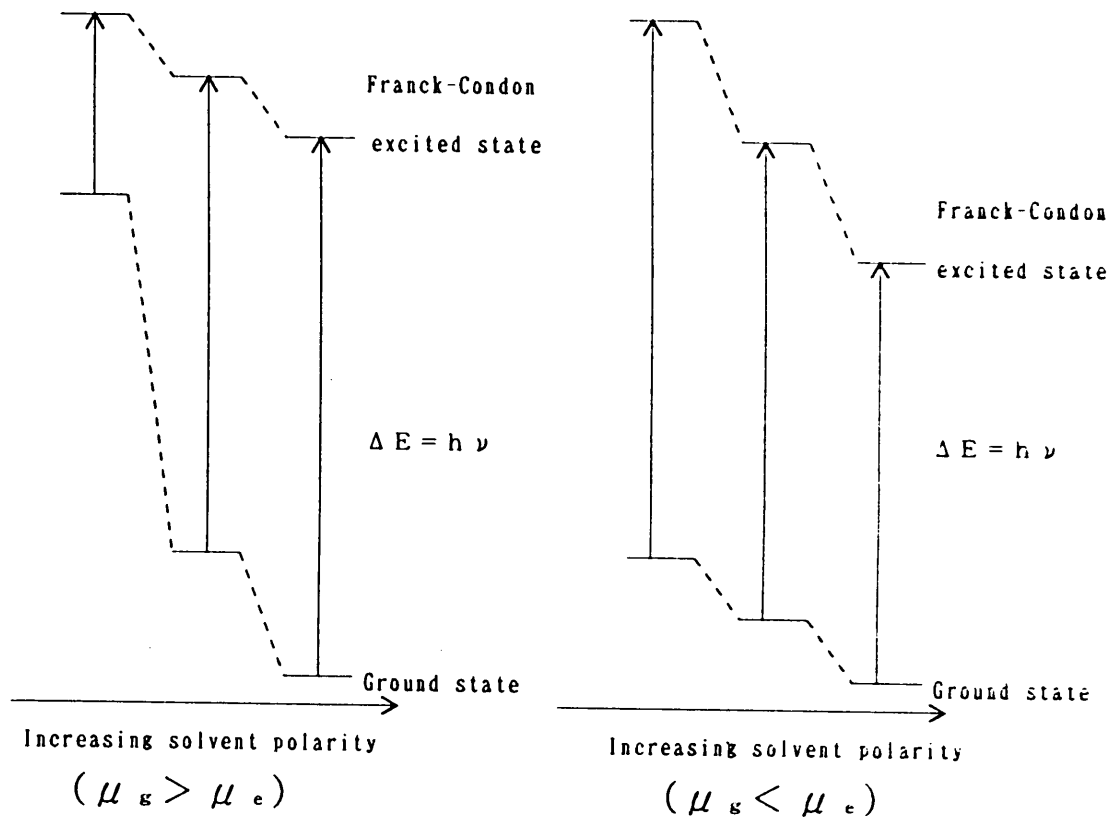


図 3-2 CT 吸収と dipole moment の関係

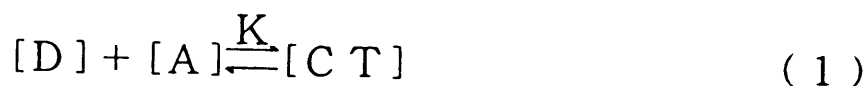
3-3 CT錯体の生成と解離

光散乱測定から Na^+TFPB^- はジクロロメタン中で約 20、水中で約 200 分子会合しているとの報告がある⁸⁾。そこで $\text{MV}^{2+}(\text{TFPB}^-)_2$ についても分子量の測定あるいは溶液の電気伝導率を測定し、溶液中で会合の可能性を検討した。分子量測定装置(コロナ電気(株) 117型)を用いて行なったが、再現性の良い値は得られなかった。測定温度が一定せず(20~40°C)、錯体生成の平衡定数がかなり低くなっている、再現性が得られなかったと思われる。また室温で光散乱法による分子量の測定を行ったが、測定機器の検出限界である分子の大きさが 12 nm 以上のものは観測されなかった。このことから溶液中で大きな会合体を形成していることは考えにくい。ミセル等を形成する分子は、臨界ミセル濃度を境に電気伝導度が著しく変化することが知られている。このことからわかるように錯体が会合体を形成すると、電気伝導度は大きく減少するはずである。たとえばシアニン色素の水溶液では、会合数が 10~25 の J 会合体を形成すると、電気伝導度が最初の値すなわち非会合状態の約 40% まで減少するという報告がある⁹⁾。

$\text{MV}^{2+}(\text{TFPB}^-)_2$ 2mM DME 溶液について各温度で電気伝導度の測定を行った。その結果を図 3-3 に示す。10°C ではほとんど一定で、20°C、30°C でわずかに電気伝導度は増加するのみで、後述のように吸光度が変化した時間域での電気伝導度の減少はみられなかった。

以上の結果より、 $\text{MV}^{2+}(\text{TFPB}^-)_2$ は溶液中で会合体などを形成せず、単一組成であることが強く示唆される。

CT 錯体の形成の平衡定数や特性波長での錯体モル吸光係数を求めるのによく用いられる Benesi-Hildebrand 法⁷⁾ の本系への適用を試みた。Benesi-Hildebrand 法は次のような平衡を考え、系内にドナーが過剰に存在するという仮定で導出される。



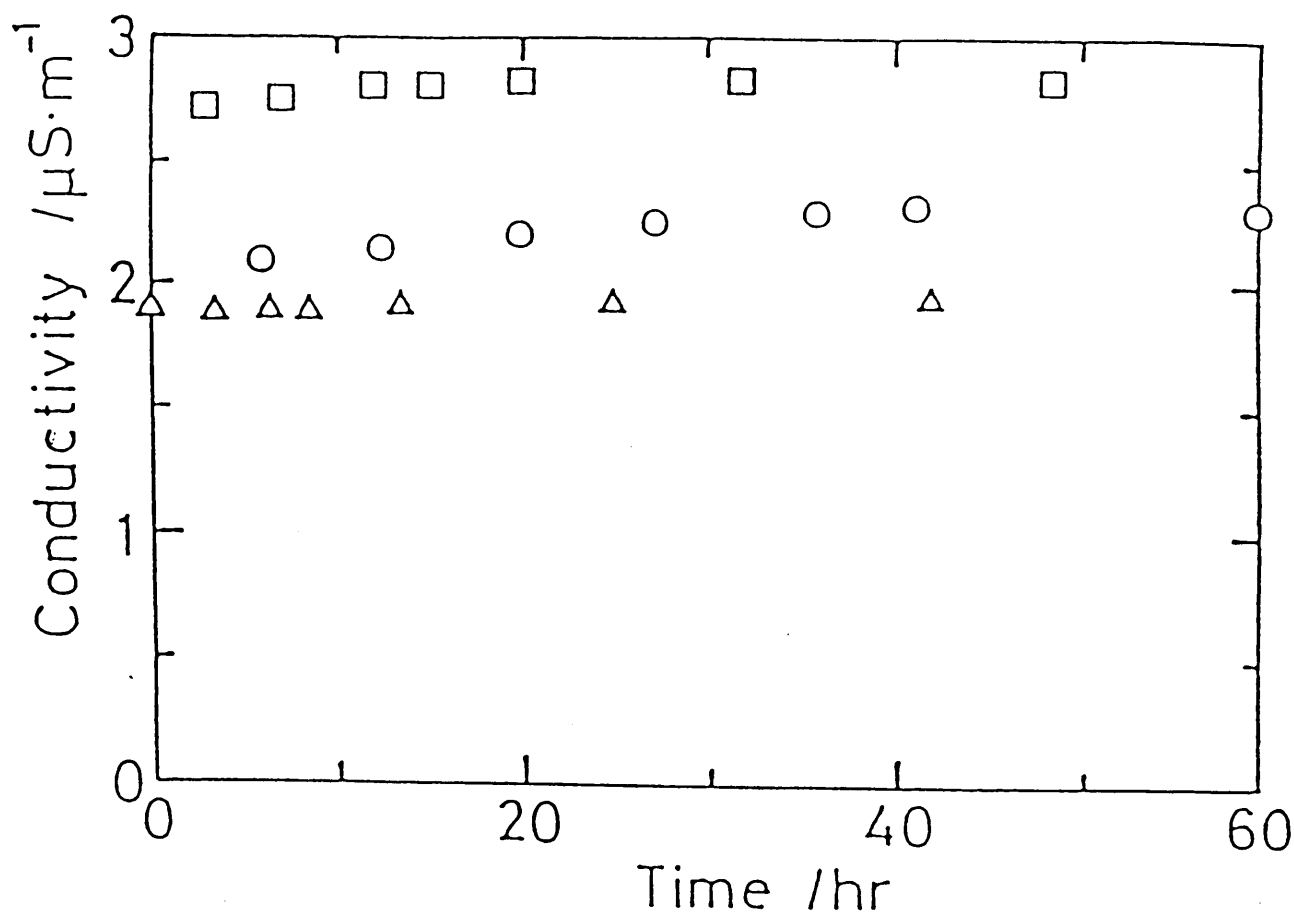


図 3 - 3 溶液中における $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の電気伝導度の温度依存性と経時変化
 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液
 ○ : 20°C、△ : 10°C、□ : 30°C

[D]、[A]、[CT]：ドナー、アクセプター、CT錯体の濃度
 [D]₀、[A]₀をD、Aの仕込量、xを生成したCT錯体の濃度、
 平衡定数Kは、

$$K = \frac{x}{([D]_0 - x)([A]_0 - x)} \quad (2)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{([D]_0 - x)([A]_0 - x)}{x} \quad (3)$$

[D]₀ ≫ x とすると

$$\frac{1}{K} = [D]_0 \times \left(\frac{[A]_0}{x} - 1 \right)$$

一方波長λでのCT錯体による吸収ΔA_λは、CT吸収帯について
 Beerの法則が成立すれば、

$$\Delta A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot x \cdot l \quad l: \text{光路長} \quad (4)$$

$$\frac{1}{K} = [D]_0 \left(\frac{[A]_0 \cdot \varepsilon_\lambda \cdot l}{\Delta A_\lambda} - 1 \right) \quad (5)$$

$$\therefore \frac{[A]_0}{\Delta A_\lambda} = \frac{1}{\varepsilon_\lambda \cdot l} + \frac{1}{K \cdot \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot [D]_0} \quad (6)$$

すなわち [A]₀/ΔA vs 1/[D]₀のプロットは直線になり、
 その切片からε、傾きからKが求まる。

MV²⁺ (TFPB⁻)₂ 2mM DME溶液に、Na⁺TFPB⁻を0、
 20、50 mM 過剰に溶解させて本系に適用を試みた結果、予想に反し
 て、Na⁺TFPB⁻の濃度を増すにつれてCT錯体の特性吸収は減
 少した。Forsterらは、吸光度法を用いた Benesi-Hildebrand法の
 適応は電子供与体の濃度が高いために、Beer則からズレを生じるこ
 とを指摘している¹⁰⁾。本イオン対CT錯体では、イオン強度の増加
 によりクーロン相互作用が弱まり、イオン対錯体解離が起こりCT
 錯体の濃度が減少したためと思われる。CT錯体形成に関与しない

NaCl などの無機塩を添加して同じイオン強度での比較を試みたが、有機溶媒への無機塩の溶解性が極めて低く、本方法への適応は不可能であった。4,4'-ビピリジニウムカチオン (V^{2+}) と TFPB⁻ との間の CT 相互作用は、無電荷の化合物と違ってクーロン相互作用が強く働くことが予想される。たとえば、 MV^{2+} とエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) との間で、そのようなイオン対による CT 吸収が報告されている⁴⁾。ドナー種となる Na^+TFPB^- を加えると系のイオン強度が増し、 MV^{2+} と TFPB⁻ との間に働くクーロン相互作用が弱められ、CT 吸収が減少したと考えられる。

Benesi-Hildebrand 法が適用できない本系では、Job's plot¹¹⁾ が有効であった。これは錯体の構成成分の全モル数は一定にして (イオン強度を一定にして)、組成比を変えて錯体の特性波長で吸光度を測定し、組成比に対して吸光度をプロットするものである。その吸光度が最大値を取る組成がすなわち錯体の組成を表わすことになる。また一方の構成成分が過剰の条件、つまりモル分率が 0 と 1 から接線を引き、この 2 線の交点が錯体の組成における真の吸光度の値となり、モル吸光係数も求まることになる。

$Na^+TFPB^- + MV^{2+}(Cl^-)_2 = 4\text{ mM}$ に濃度を固定して、メタノール溶液中での Job's plot を示す (図 3-4)。このことからわかるようにメタノール中では、1 : 1 の組成で錯体形成していることがわかる。 $MV^{2+}(Cl^-)_2$ が DME に全く溶解しなかったために DME 中での錯体の組成はわからなかったが、DME 中でもメタノール中と同じ組成で錯体形成していることが予想される。また、メタノール中における $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ の 420 nm におけるモル吸光係数は、 $8.3\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ と見積ることができた。

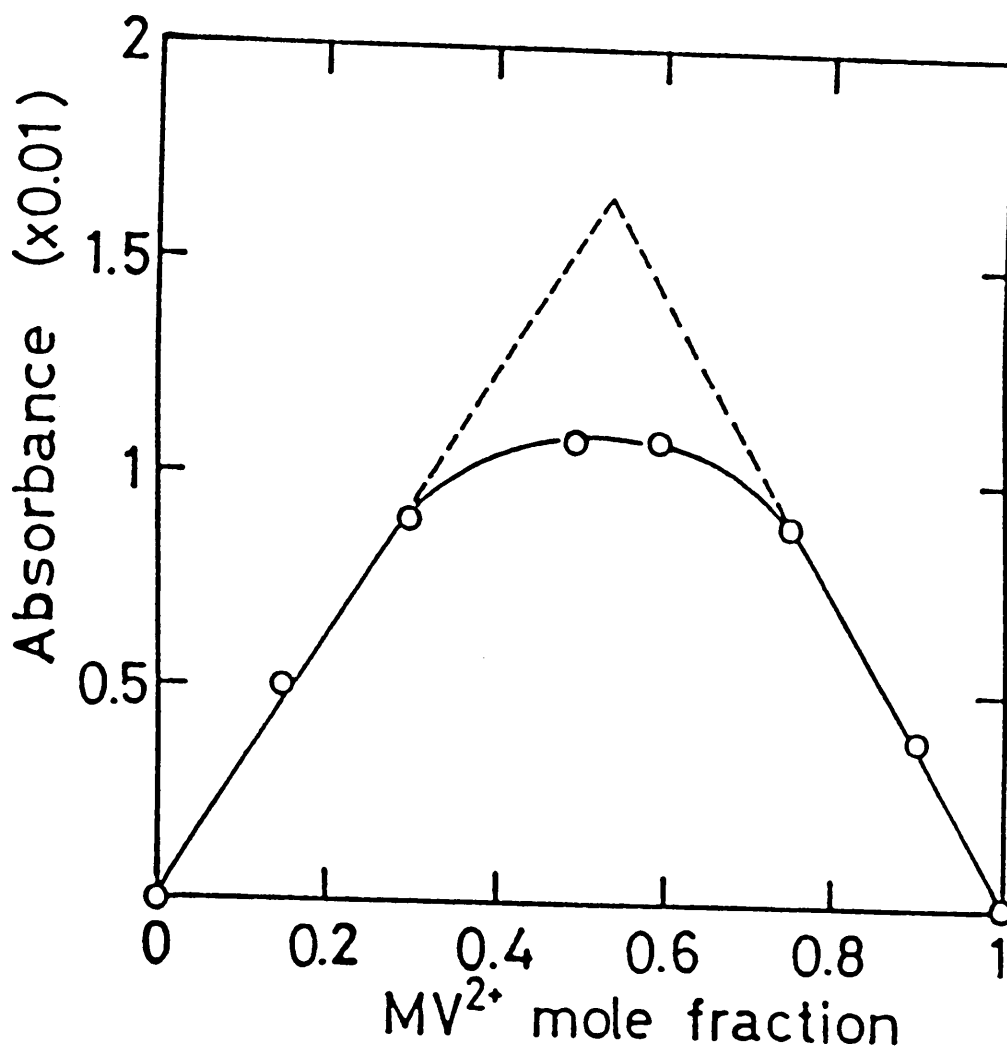


図 3 - 4 Job's plot

メタノール中で、

$[Na^+TFPB^-] + [MV^{2+}(Cl^-)_2] = 4 \text{ mM}$
 の条件下、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ の 420 nm における吸光度の値
 を $MV^{2+}(Cl^-)_2$ のモル分率でプロットしたもの。

Job's plot からは、DME 溶液での正確な平衡定数およびモル吸光係数を決定することはできなかった。そこでTFPB⁻ 塩がDME 中でも1 : 1 錯体形成していると仮定すると、

$$\begin{aligned}
 [CT] &= A_{475} / \epsilon_{CT} \\
 &= K ([A_0] - [CT]) ([D_0] - [CT]) \\
 A_{475} &: 475\text{nm} \text{における吸光度の値} \\
 [A_0] &: 4,4\text{'-ピピリジニウムイオンの初濃度、} \\
 [D_0] &: \text{TFPB}^- \text{の初濃度、} \\
 [CT] &: \text{CT錯体の濃度、} \\
 \epsilon_{CT} &: \text{CT錯体の475nmにおけるモル吸光係数、} \\
 K &: \text{平衡定数}
 \end{aligned}$$

という関係式を導くことができる。ゆえに平衡定数およびモル吸光係数は、2組の初期濃度から連立して求めることができる。

FV²⁺ (TFPB⁻)₂ およびMV²⁺ (TFPB⁻)₂ のDME中における各濃度での吸光度の値およびモル吸光係数 ϵ 、平衡定数Kを表3-1に示す。

表3-1 吸光度の濃度依存性および平衡定数、モル吸光係数

濃度 (mM)	FV ²⁺ (TFPB ⁻) ₂	MV ²⁺ (TFPB ⁻) ₂
0.5	0.018	0.033
1.0	0.048	0.081
2.0	0.117	0.184
平衡定数 ϵ_{CT}	1040M ⁻¹ 80M ⁻¹ ·cm ⁻¹	2110M ⁻¹ 110M ⁻¹ ·cm ⁻¹

上述のようにその構成成分にない新しい吸収が観測されること、また温度に依存してその吸収強度が変化し、低温ほど大きくなるこ

と、また溶媒の極性増加に伴うブルーシフトが観測されたことから、4,4'-ビピリジニウムイオンは溶液中でTFPB⁻あるいはTPB⁻とイオン対電荷移動錯体を形成すると結論される。MV²⁺とイオン対CT錯体を形成している例をあげると、以下のようになる。

Kuczynski らは、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) との錯体で pH = 8.6 のとき、 $K = 370 \text{ M}^{-1}$ 、 $\epsilon_{340} = 4.9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、1 : 1 錯体形成していることを報告している⁴⁾。Prasad と Hoffman は、同様な系で pH = 8.0 のとき、 $K = 13 \text{ M}^{-1}$ 、 $\epsilon_{350} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値を報告している²⁾。Lahner らは、有機溶媒中で MV²⁺ がジチオレンと 1 : 1 の錯体形成し、 $K = 100 \sim 550 \text{ M}^{-1}$ 、 $\epsilon_{CT} = 550 \sim 200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値を報告している¹²⁾。

4,4'-ビピリジニウムイオンとTFPB⁻で得られた平衡定数はこれらの値よりもかなり大きいものであった。これはイオン間のクーロン相互作用に加えて、TFPB⁻の疎水性が大きいことによると思われる。またFV²⁺に比べてMV²⁺の方が平衡定数が大きいのは、その立体的構造が込み入っていないためであろう。Jones II と Malba はMV²⁺といくつかの芳香族化合物がCT錯体を形成し、N,N'-ジメチルアニリンとのCT錯体は 475 nm に吸収極大を示し、 $K = 1.6 \text{ M}^{-1}$ 、 $\epsilon_{CT} = 78 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値を報告している¹³⁾。TFPB⁻塩で得られたモル吸光係数は、N,N'-ジメチルアニリンあるいはナフタレンとのCT錯体の値と同じ程度であった。最近

Moody らは、MV²⁺ (TPB⁻)₂ 単結晶のX線構造解析を行なった結果、図3-5に示すように2個のTPB⁻が両側からMV²⁺をはさんだ形で、TPB⁻のフェニル基がピリジニウム環と平行に配置し、フェニル基の一部がピリジニウム環と重なった構造をとっていて、 $\pi-\pi$ 型相互作用していること報告している¹⁴⁾。これらのことから、TFPB⁻の1つの3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基が、4,4'-ビピリジニウムイオンのピリジニウム環と同様なCT相互作用をしているものと思われる。

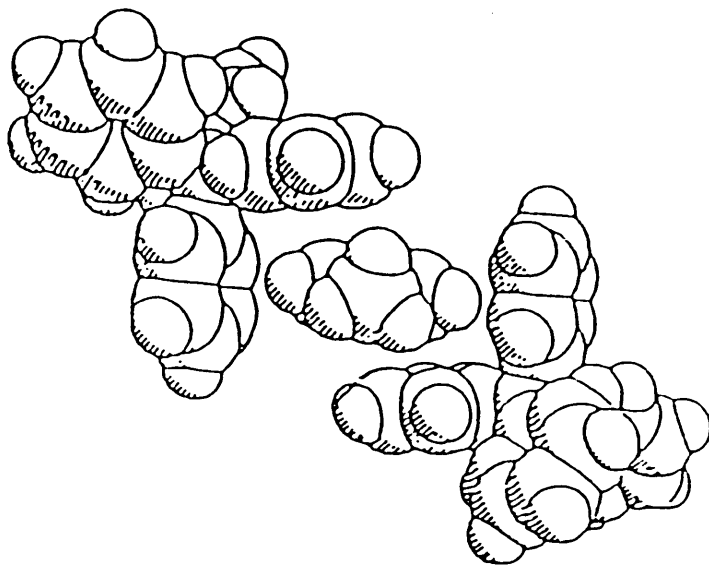
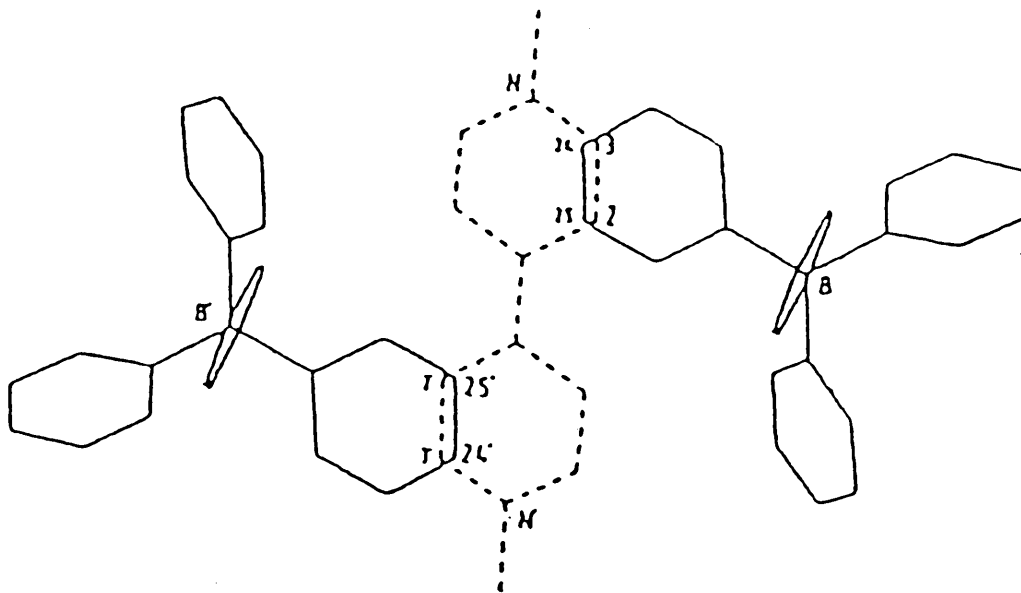


図 3 - 5 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ CT 錯体の結晶構造¹⁴⁾

A : 4,4'-ビピリジニウムイオンのピリジニウム環と TPB^- のフェニル基の重なりを示す。破線は、4,4'-ビピリジニウムイオンを示す。

B : 空間充填型モデル

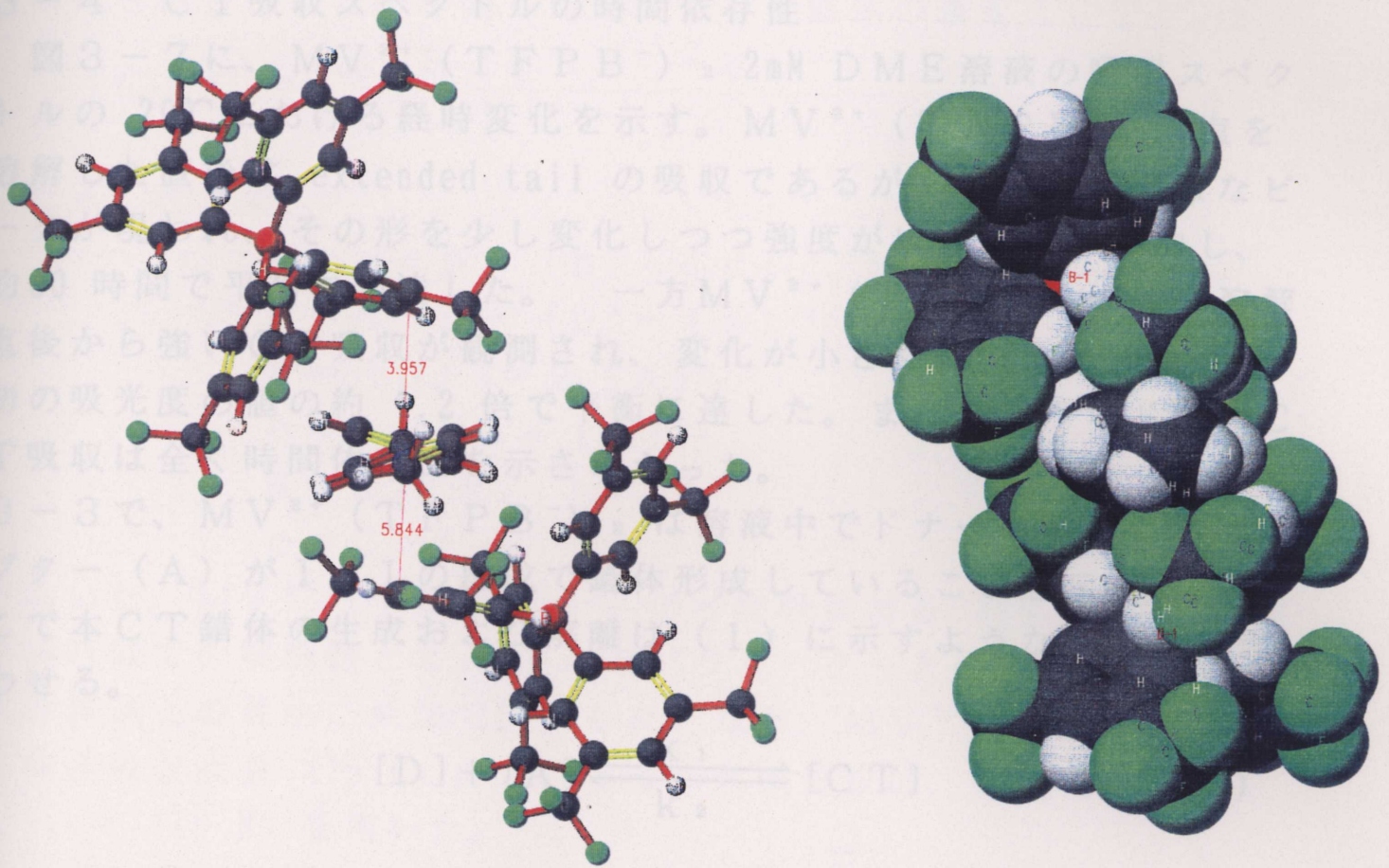


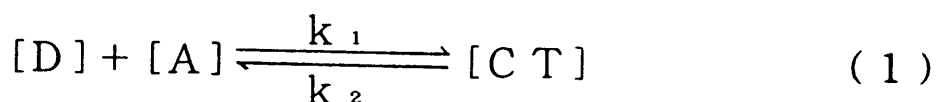
図 3 - 6 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ CT錯体の分子力場計算によるエネルギー最小の分子配置

分子力場計算による結果を図 3 - 6 に示す。ピリジニウム環とそれぞれの $TFPB^-$ との距離はおよそ 4 および 6 Å と求められた。この立体配座は $TFPB^-$ 塩のそれとほぼ対応しており、 $TFPB^-$ 塩でもピリジニウム環と $TFPB^-$ のフェニル基との CT 相互作用を示唆するものである。また配座距離がそれぞれの $TFPB^-$ で異なるのは、3 - 3 で求められたように 4,4-ビピリジニウムイオンと $TFPB^-$ が 1:1 CT 相互作用し、もう一つの $TFPB^-$ は電気的中性条件を満たすために存在することを表すものと思われる。

3-4 CT吸収スペクトルの時間依存性

図3-7に、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 2mM DME溶液の吸収スペクトルの20°Cにおける経時変化を示す。 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 塩を溶解した直後は extended tail の吸収であるが、しだいに明瞭なピークが現われ、その形を少し変化しつつ強度がゆっくりと増加し、約60時間で平衡に到達した。一方 $MV^{2+}(TPB^-)_2$ では、溶解直後から強いCT吸収が観測され、変化が小さく約20時間後に最初の吸光度の値の約1.2倍で平衡に達した。また、ハライド塩のCT吸収は全く時間依存性を示さなかった。

3-3で、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ は溶液中でドナー(D)とアクセプター(A)が1:1の組成で錯体形成していることを示した。そこで本CT錯体の生成および解離は(1)に示すような速度式で表わせる。



k_1 : CT錯体生成の速度定数

k_2 : CT錯体解離反応の速度定数

ゆえに速度式は、

$$\frac{d[CT]}{dt} = k_1 [D] [A] - k_2 [CT] \quad (2)$$

$[D]$: ドナーの濃度、

$[A]$: アクセプターの濃度、

$[CT]$: CT錯体の濃度

となり、 $[D]_0$: ドナーの初濃度、 $[A]_0$: アクセプターの初濃度、を用いると、

$$\frac{d[CT]}{dt} = k_1 ([D]_0 - [CT]) ([A]_0 - [CT]) - k_2 [CT] \quad (3)$$

この式を積分すると、時間 t における CT 錯体の濃度 $[CT]_t$ は、

$$[CT]_t = \frac{A \cdot B (e^{B \cdot k_1 \cdot t} - e^{A \cdot k_1 \cdot t})}{B \cdot e^{B \cdot k_1 \cdot t} - A \cdot e^{A \cdot k_1 \cdot t}} \quad (4)$$

となる。ここで、

$$A = \{-b + (b^2 - 4c)^{1/2}\} / 2$$

$$B = \{-b - (b^2 - 4c)^{1/2}\} / 2$$

$$a = [D]_0 = 2[A]_0$$

$$b = -(3a + 1/K)$$

$$K = k_1 / k_2$$

$$c = 2a^2$$

とおいた。MV²⁺ (TFPB⁻)₂ の特性吸収波長 475 nm の吸光度の各時間での実測値と k_1 、 k_2 をパラメーターとして (4) 式による計算値との最小二乗法で評価した。なお、MV²⁺ (TFPB⁻)₂ の特性吸収波長 475 nm におけるモル吸光係数は、前節で求めた $\epsilon_{475} = 110 \text{ M}^{-1}$ を用いた。

図 3-7 に各温度における測定結果を示す。

図 3-7 に示すように、CT 吸収経時変化は、式 (4) により極めて良く再現された。

表 3-2 各温度での測定結果

温度 (°C)	$k_1 \times 10^{-3}$ (/M/s)	$k_2 \times 10^{-6}$ (/s)	K (/M)
20	3.1	1.4	2210
25	3.2	3.2	1000
30	4.1	10.0	410

またここで求めた平衡定数の値は、3-3 で CT 錯体の濃度依存性から求めた値と実験誤差範囲できわめてよい一致を示している。

CT 生成エンタルピー ($-\Delta H$) と生成エントロピー ($-\Delta S$)

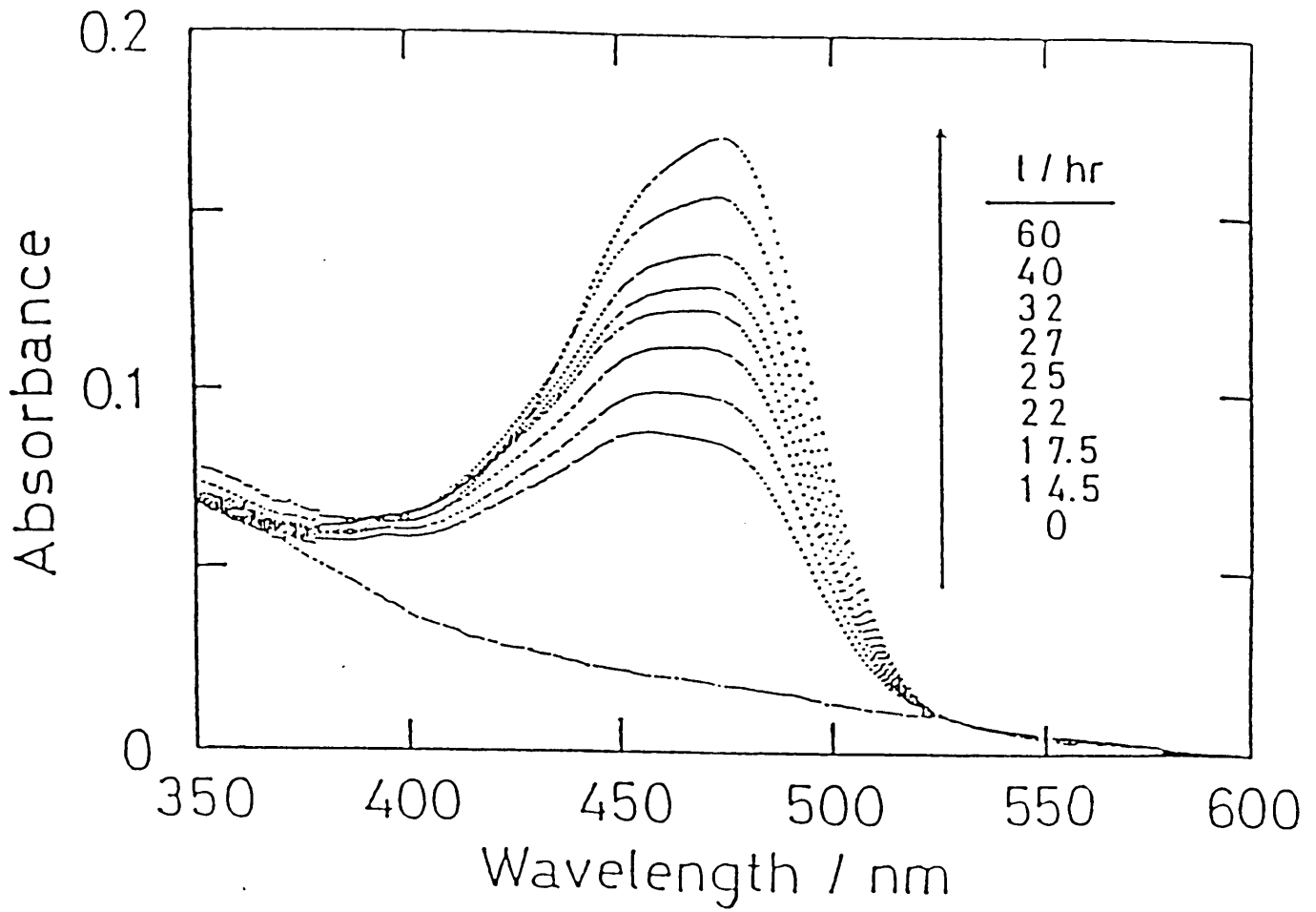


図 3-7 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液の
吸収スペクトルの経時変化

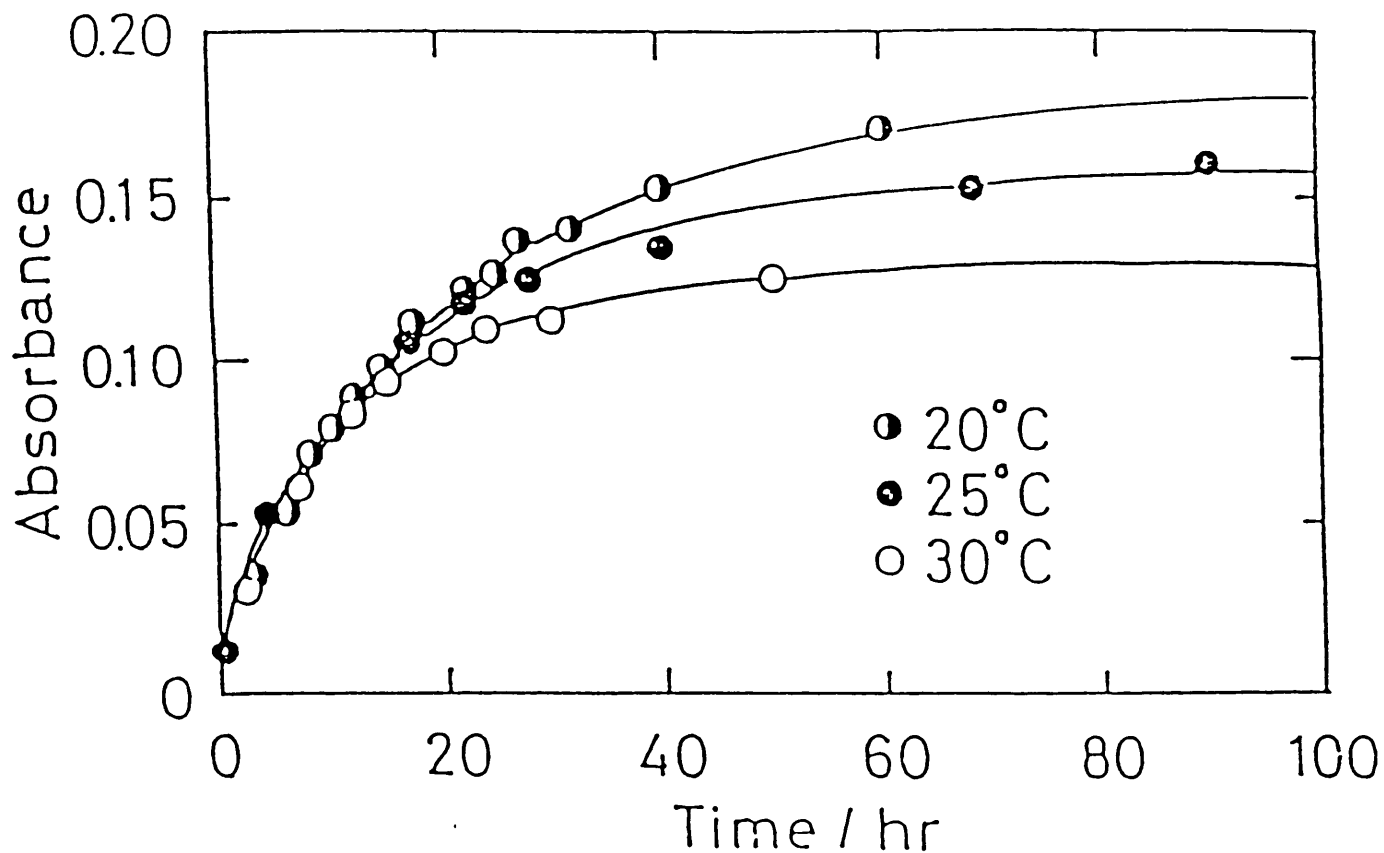


図 3 - 8 $MV^{2+} (TFPB^-)$ 、2 mM DME 溶液の
 475 nm での吸光度の経時変化および
 温度依存性
 ○、◐、● : 実測値
 実線 : 計算値、3 - 5 の (4) 式で評価

を、van't Hoffの式(5式)を用いて数種の温度でのKの値から求めた。

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

ΔH が測定温度範囲で一定であれば、 $\ln K$ を $1/T$ に対してプロットすると、その勾配から ΔH が、縦軸の切片から ΔS が求まる。通常は錯体における生成エネルギーが大きいほど各構成成分の自由度が減少するため、生成によるエントロピー減少すなわち生成エントロピーも大きくなる。 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ DME溶液では $\Delta H = -30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -86 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ と求めることができた。

また活性化エネルギー E_a が温度に依らないと仮定すると、Arrhenius型の速度式から活性化エネルギーおよび頻度因子を見積ることができる。

また、CT錯体生成の活性化エネルギー E_a は k_1 から $5.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、頻度因子は $50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。頻度因子が通常の錯体に比べて極めて小さいことから、CT錯体生成に時間がかかると思われる。CT錯体を形成するためには、 $TFPB^-$ の1つの3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル環と4,4'-ピピリジニウム基のピリジニウム環がface to faceで相互作用しなければならず、 $TFPB^-$ のbulkyで込み入った構造のため、そのような分子配置になる確率が極めて小さいことが予想される。このために、極めて低い頻度因子の値が得られたものと思われる。トリフルオロメチル基を持たない TPB^- では、CT相互作用するのに立体的な障害がほとんどなく、 $TFPB^-$ 塩に比べて速く平衡に達すると考えられる。また、ハライド塩でのCTスペクトルに時間依存性がなかったことも、ドナー側の構造の違いで証明できた。

3-5 まとめ

本章では、4,4'-ビピリジニウムイオンとTFPB⁻の溶液中での相互作用について検討した。

その結果、4,4'-ビピリジニウムイオンがTFPB⁻と溶液中で相互作用をし、構成成分にない新しい吸収（CT吸収帯）を示すことを明らかにした。またそのCT錯体の組成、平衡定数、生成エンタルピー、エントロピーなどを明らかにするとともに、錯体形成には極めて時間がかかることを示した。通常のCT錯体ではみられないこのようなゆっくりしたCT錯体形成は、4,4'-ビピリジニウムイオンとTFPB⁻との1:1の化学量論比での錯体生成と解離の化学反応速度論で表された。速度定数の温度変化から見積られた極めて小さい頻度因子の値が極めて遅い生成に寄与していることを明らかにした。

参考文献

- 1) B. G. White, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2000(1969).
- 2) D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, 88, 5660(1984).
- 3) M. Z. Hoffman, D. R. Prasad, G. Jones II, V. Malba, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6360(1983).
- 4) J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, A. G. Lappin, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, 104, 149(1983).
- 5) J. S. Brinen, J. G. Koren, H. D. Olmstead, R. C. Hirt, *J. Phys. Chem.* 69, 3791 (1965).
- 6) R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complex*, (Academic Press, London, 1969) p.86.
- 7) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703(1949).
- 8) Y. Shiraki, K. Onitsuka, K. Takuma, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 3041(1985).
- 9) E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimerl, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 441(1974).
- 10) P. H. Emslie, R. Foster, C. A. Fyfe, I. Horman, *Tetrahedron*, 21, 2843(1965).
- 11) P. Job, *C. R. Hebd. Seances. Acad. Sci.*, 180, 938(1925).
- 12) S. Lahner, Y. Wakatsuki, H. Kisch, *Chem. Ber.*, 120, 1011(1982).
- 13) G. Jones II, V. Malba, *Chem. Phys. Lett.*, 119, 105(1985).
- 14) G. J. Moody, R. K. Owusu, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, J. D. R. Thomas, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, 890(1987).

4 章 CT吸収帯励起による定常的可逆的電荷分離および光誘起エレクトロクロミズム

4-1 序

一般に、CT錯体のCT吸収帯光励起後の挙動は、

- ① 励起状態から電子移動反応が起こり、ひきつづいて逆電子移動反応で基底状態にもどるもの
- ② 光電子移動反応が起こった後、構成成分の酸化体、還元体の少なくとも一つが不安定で、光反応後分解するもの

の主に2つのタイプに分けることができる。

CT吸収帯光励起による電荷分離反応を利用して、繰り返し可能なクロミズムを生じる系を構築するためには、

- 錯体の構成成分が安定な酸化・還元反応を起こす
(構成成分が電子移動反応によって分解しない)
- 構成成分の少なくとも一つが、安定なエレクトロクロミズムを示す

○ 逆電子移動反応において、ポテンシャル障壁が存在するという3つの条件を同時に満たさなければならない。

一般的に、CT吸収帯光励起により可逆な電荷分離が起こることは、フラッシュフォトリスで確認されている¹⁾。しかし、通常は非常に速い逆電子移動反応が存在するために、定常的・可逆的電荷分離ができる可逆な系の報告例がなく、構成成分の分解をともなう不可逆反応のものしか知られていなかった^{2)~5)}。

4,4'-ピピリジニウムイオンは、

- 安定な可逆的酸化還元反応を示す
- 酸化還元反応がエレクトロクロミズムを伴う
- 有機化合物あるいは無機イオンとCT錯体を形成する

という特性を有している^{6)~8)}。このことから4,4'-ピピリジニウムCT錯体は、新しいフォトクロミック材料の候補として極めて有望である。

本章では、4,4'-ピピリジニウムイオン対CT錯体の対イオンとしてTFPB⁻を用いることにより⁹⁾、固体状態および溶液中でCT吸収帯光励起による定常的・可逆的電荷分離が達成でき^{10), 11)}、光誘起エレクトロクロミズムを実現できたことについて報告する。

4-2 4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体のCT吸収帯光励起による定常的可逆的電荷分離

CT錯体の波動関数として、もっとも単純に考えると

$$\psi = c_1 \phi(A \cdot D) + c_2 \phi(A^--D^+) \quad (1)$$

$\phi(A \cdot D)$: D、Aがその電子配置を変えず、接触した状態の波動関数

$\phi(A^--D^+)$: DからAへ電子が一つ移った構造の波動関数

c_1, c_2 : ψ における(A·D)構造と(A⁻-D⁺)構造の寄与の程度

のように表わすことができる。電荷移動相互作用が弱い錯体においては、基底状態では $c_1 \gg c_2$ であり、励起状態では $c_2 \gg c_1$ となりドナーからアクセプターへほぼ完全に電子移動した構造になる。このことから、逆反応を制御できればCT吸収帯光励起反応により電荷分離を定常的に達成でき、電荷分離種による機能発現が期待できる。

本節では、3章でCT相互作用が明らかになった4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻のイオン対CT錯体のCT吸収帯光励起による電荷分離反応について検討を行なった。

4-2-1 溶液状態での電荷分離反応

図4-1にMV²⁺(TFPB⁻)₂ 2mM DME溶液の光照射による吸収スペクトル変化を示す。光照射前後で吸収スペクトルの著しい変化が観測され、605 および 395 nm に吸収極大を有する新しい化学種の生成が観測された。同様に、MV²⁺(TPB⁻)₂ 2mM アセトニトリル溶液の光照射でも、同じ光反応生成物が観測された。

また強いCT吸収帯を示すハライド塩である $MV^{2+}(Br^-)_2$ では、そのCT吸収帯を光励起してもスペクトルの変化は見られなかった。TFPB⁻塩およびTPB⁻塩で光反応によって観測された吸収スペクトルは、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの特性吸収¹²⁾に対応している。ハライド塩は、電荷分離後の逆反応がきわめて速く、定常的な電荷分離に至らなかったと思われる。また置換基と酸化還元電位の異なる FV^{2+} でも同様に、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの特性吸収¹²⁾に対応した新しい化学種の生成が確認された。光照射による新しい化学種の検討は、ESR測定装置(日本電子工業(株) JEOL - FE1X)を用いても行なった。測定に用いた試料は吸収スペクトル測定と同様 freeze - pump - thaw 法により脱気およびアルゴン置換を行ない、光照射はESR装置キャビティー内部で行なった。

図4-2に、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 2mM DME溶液光照射後のESRスペクトルを示す。図4-2で得られた超微細構造は、N,N'-ジメチル-4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの計算ESRスペクトル(図4-3)¹³⁾とほとんど一致し、光反応で生成した化学種の主成分は、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンと同定することができた。同様に、 $FV^{2+}(TFPB^-)_2$ DME溶液で得られたESRスペクトルは計算ESRスペクトルとほぼ一致し¹⁴⁾、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンと同定することができた。

アクセプターおよびドナーの酸化還元電位を調べるために、脱水アセトニトリル中に $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 0.1mM および支持電解質として $(C_2H_5)_4N^+ \cdot ClO_4^-$ を0.1Mを溶かし、グラッシーカーボン動作電極、白金対極、Ag / AgCl 参照電極でサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果、 FV^{2+} と MV^{2+} の酸化還元電位はそれぞれ -0.11V、-0.19V vs NHEと求めることができた。しかしながら、 $Na^+ \cdot TFPB^-$ の酸化還元のピークは溶媒の酸化電流が流れる +3.0 V vs NHE まで現れなかった。通常のTPB⁻の酸化還元電位は +1.16 V vs NHE で観測された。化学反応で示され

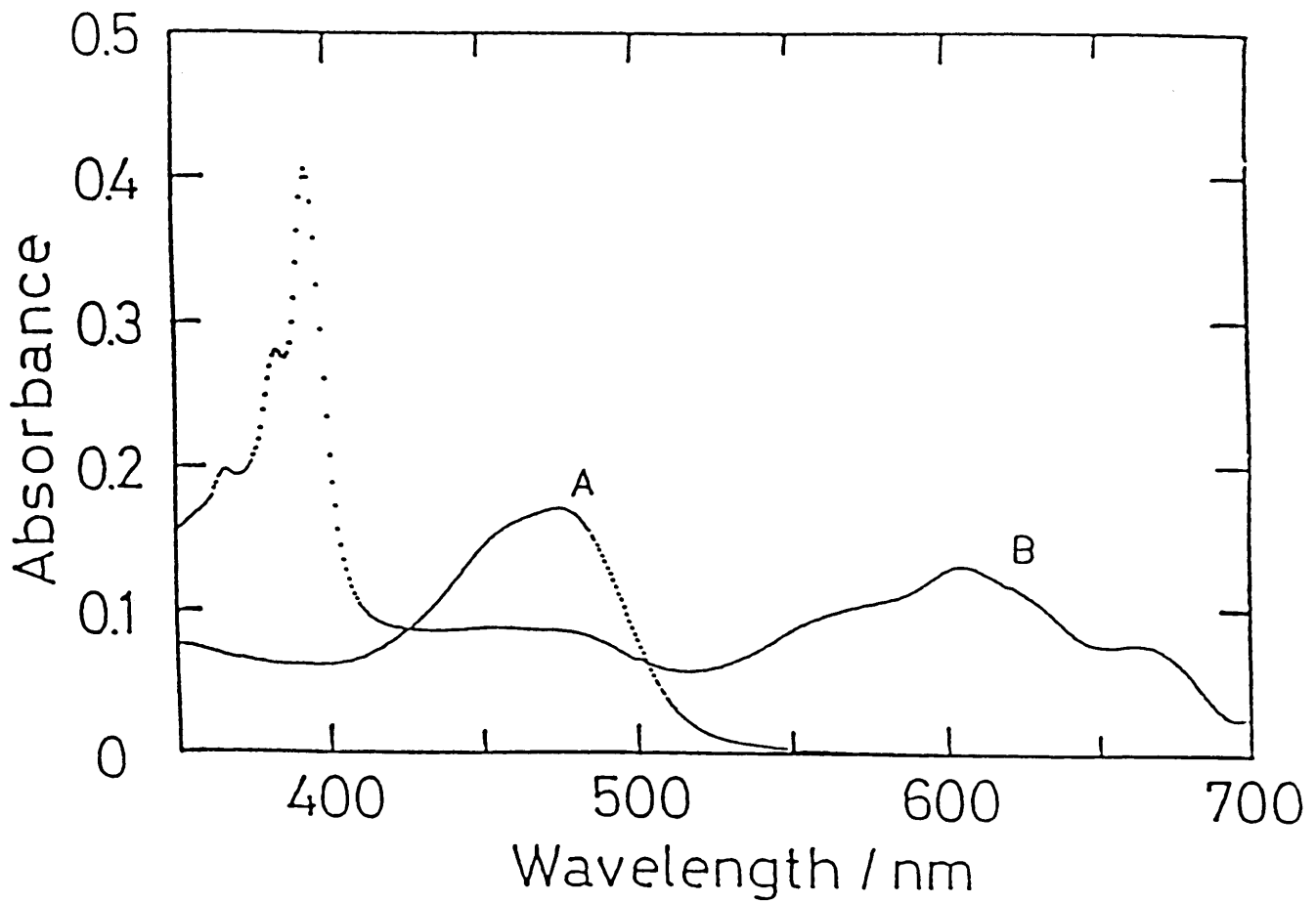


図 4 - 1 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2mM DME 溶液の
 吸収スペクトル変化
 A : 光照射前 B : 10 分光照射後

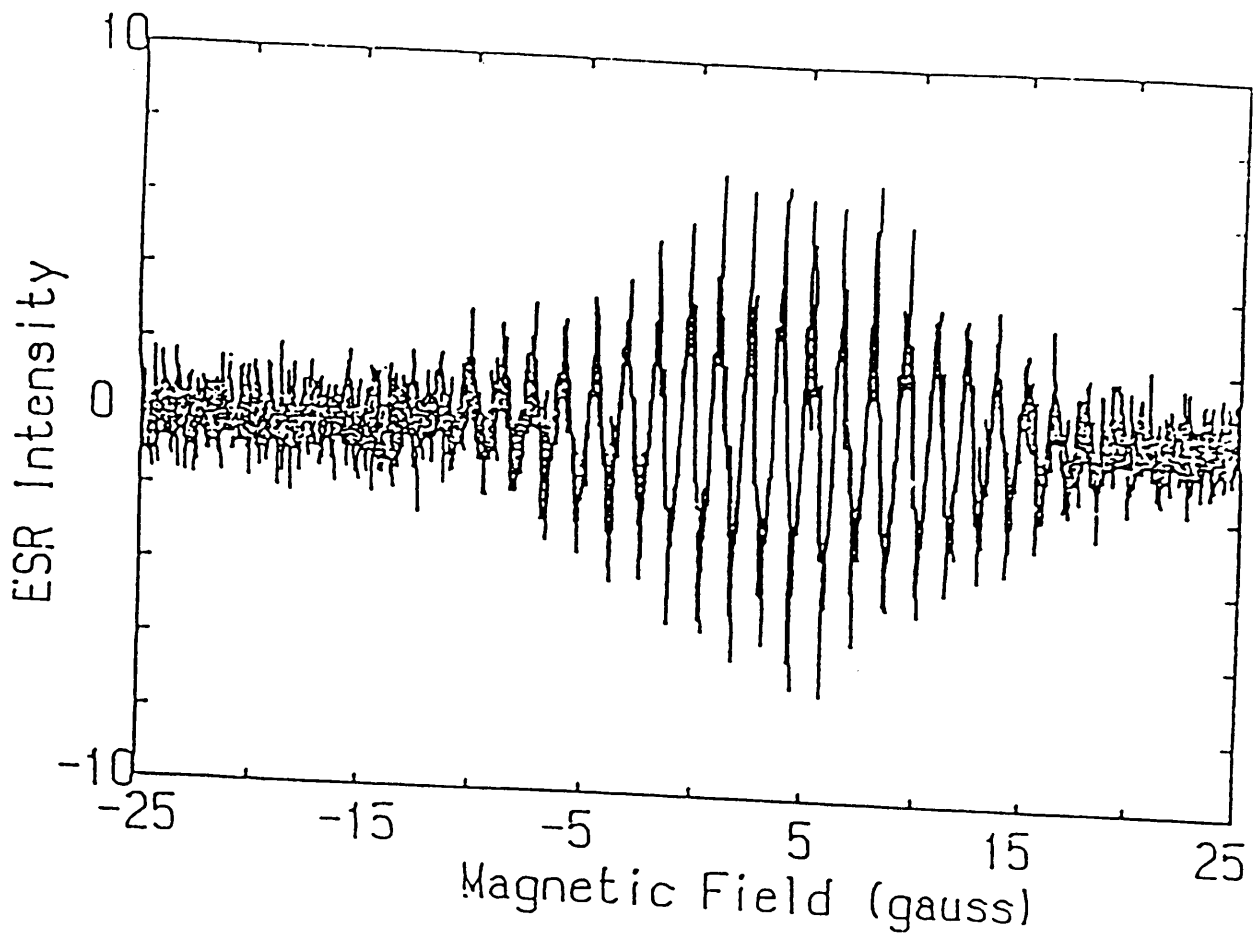


図 4 - 2 DME 溶液中における $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の ESR スペクトル
 光照射条件 : CT 吸収帯励起、光照射は ESR キャビティー内で行なった。

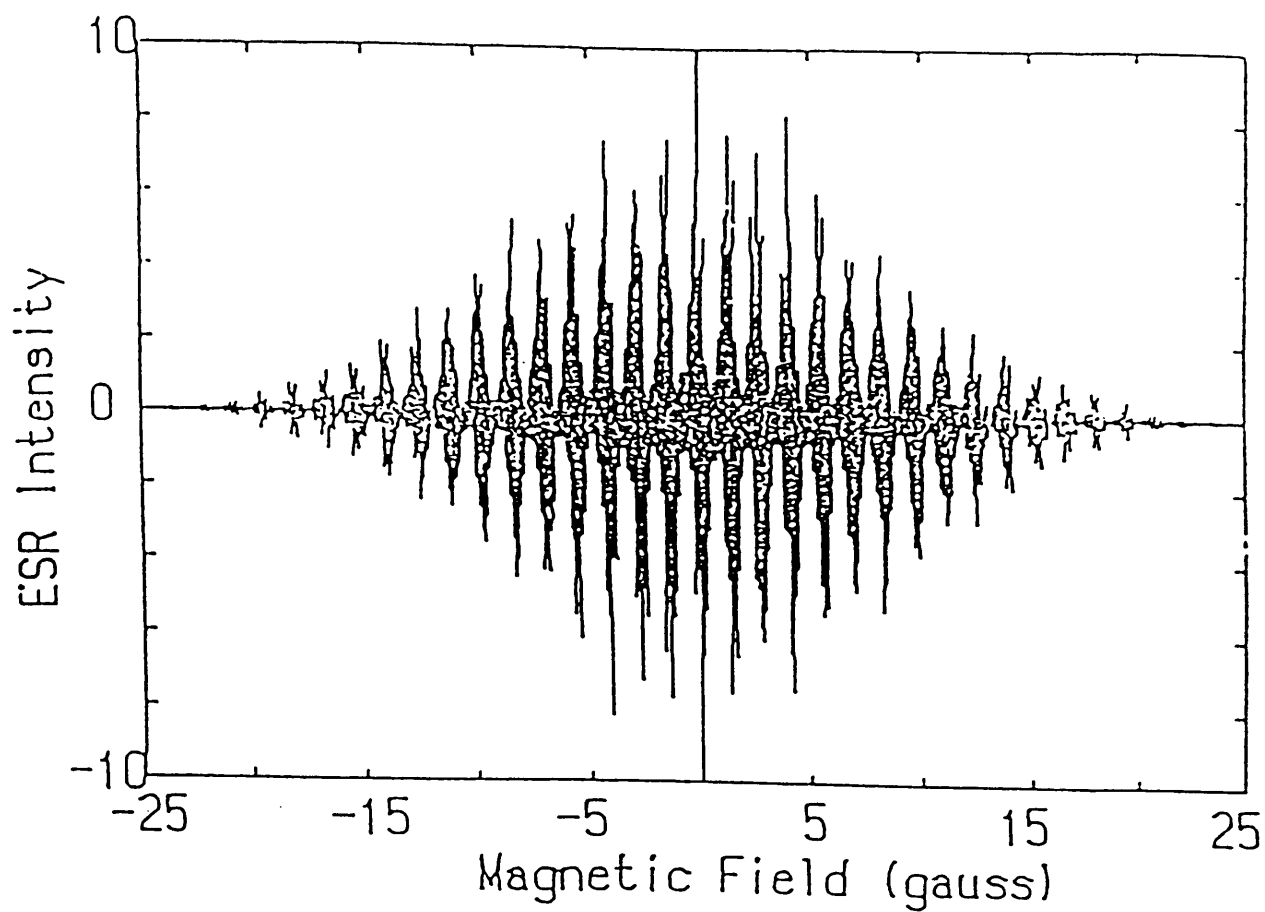
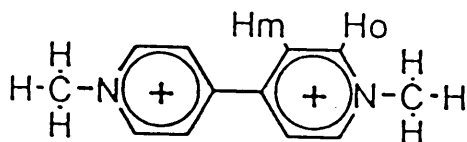


図 4 - 3 計算 ESR スペクトル

以下の超微細結合定数の値を用いて計算した。

$$a_N = 4.15, \quad a_H^{\text{ortho}} = 1.51, \quad a_H^{\text{ortho}} = 1.32, \quad a_{\text{CH}_3} = 2.35 (\text{gauss})$$



た酸化に対する TFPB^- の極めて大きな安定性が裏づけられた¹⁵⁾。

4-2-2 微結晶状態における電荷分離反応

光照射条件は4-2-1節と同じである。光照射時間は特に明記していなければ、溶液中と同じ10分間である。試料は、試料濃度2mMの溶液2mlをfreeze-pump-thaw法によって脱気し、その溶液を減圧下で溶媒キャスト法により石英セル面にキャストしたものをを用いた。

図4-4に、 $\text{MV}^{2+}(\text{TFPB}^-)_2$ の微結晶状態におけるCT吸収帯光励起前後の吸収スペクトルの変化を示す。図中の実線Aは、光照射前の微結晶状態の吸収スペクトル、実線Bは、光照射後の微結晶状態の吸収スペクトル、点線は、生成した微結晶状態化学種を脱気した溶媒DMEで溶解した溶液状態の吸収スペクトルである。

図4-5に、 $\text{MV}^{2+}(\text{TPB}^-)_2$ の微結晶状態におけるCT吸収帯光励起前後の吸収スペクトルの変化を示す。図中の実線Bは光照射前の微結晶状態の吸収スペクトル、実線Aは光照射後の微結晶状態の吸収スペクトル、点線は生成した化学種を脱気したアセトニトリルで溶解した溶液状態の吸収スペクトルである。

$\text{MV}^{2+}(\text{TFPB}^-)_2$ で生成したラジカルは、脱気した溶媒を加えて溶解すると消失し、もとのCT錯体の吸収スペクトル(図3-1を参照)に戻った。ところが $\text{MV}^{2+}(\text{TPB}^-)_2$ で生成したラジカルは、脱気した溶媒を加えて溶解させても定常的にセル内に存在し、消失しなかった。このことから TPB^- が、既に知られているように一電子酸化後に分解してサクリフィシャルドナーとして働いたことがわかる¹⁵⁾。このように、ほぼ同じ濃度で生成した TPB^- 塩のラジカルが減衰しなかったことから、 TFPB^- 塩で観測されたラジカルの減衰は、ラジカル同志の不均化反応、あるいは残存酸素との反応によるものでないことも示された。すなわち、図4-4に示された溶解に伴うラジカルの消失は、 TFPB^- の酸化体が分解せず、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンとの逆電子移動反

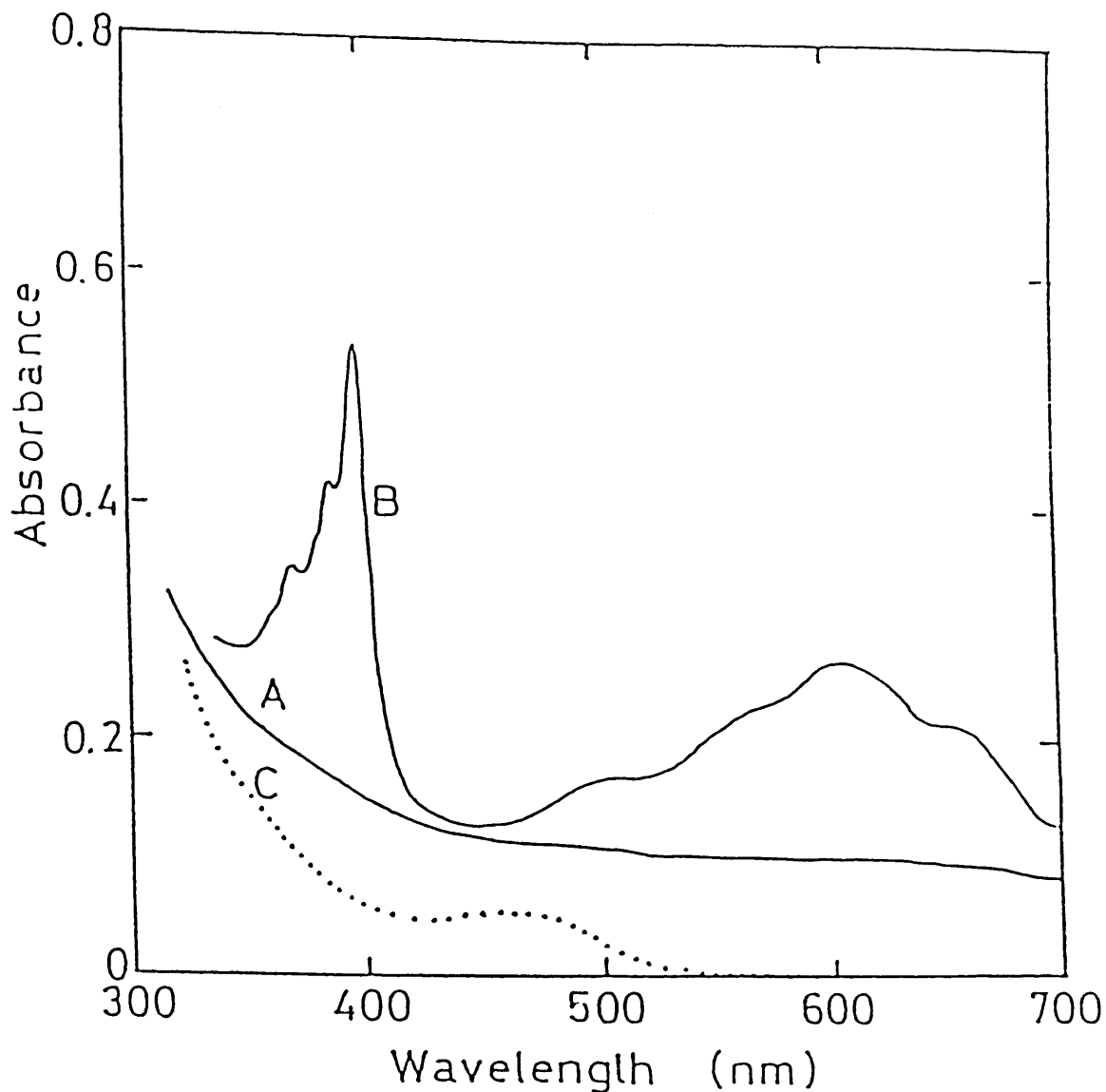


図 4 - 4 微結晶状態における $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の光反応の吸収スペクトル変化

A : 光照射前、微結晶状態の吸収スペクトル

B : 光照射後、微結晶状態の吸収スペクトル

C : B を脱気した溶媒 (DMF) で溶解した、溶液状態の吸収スペクトル

微結晶状態で生成したラジカルは、溶媒に溶解することにより消失し、もとの CT 錯体状態に戻ったことが確認された。

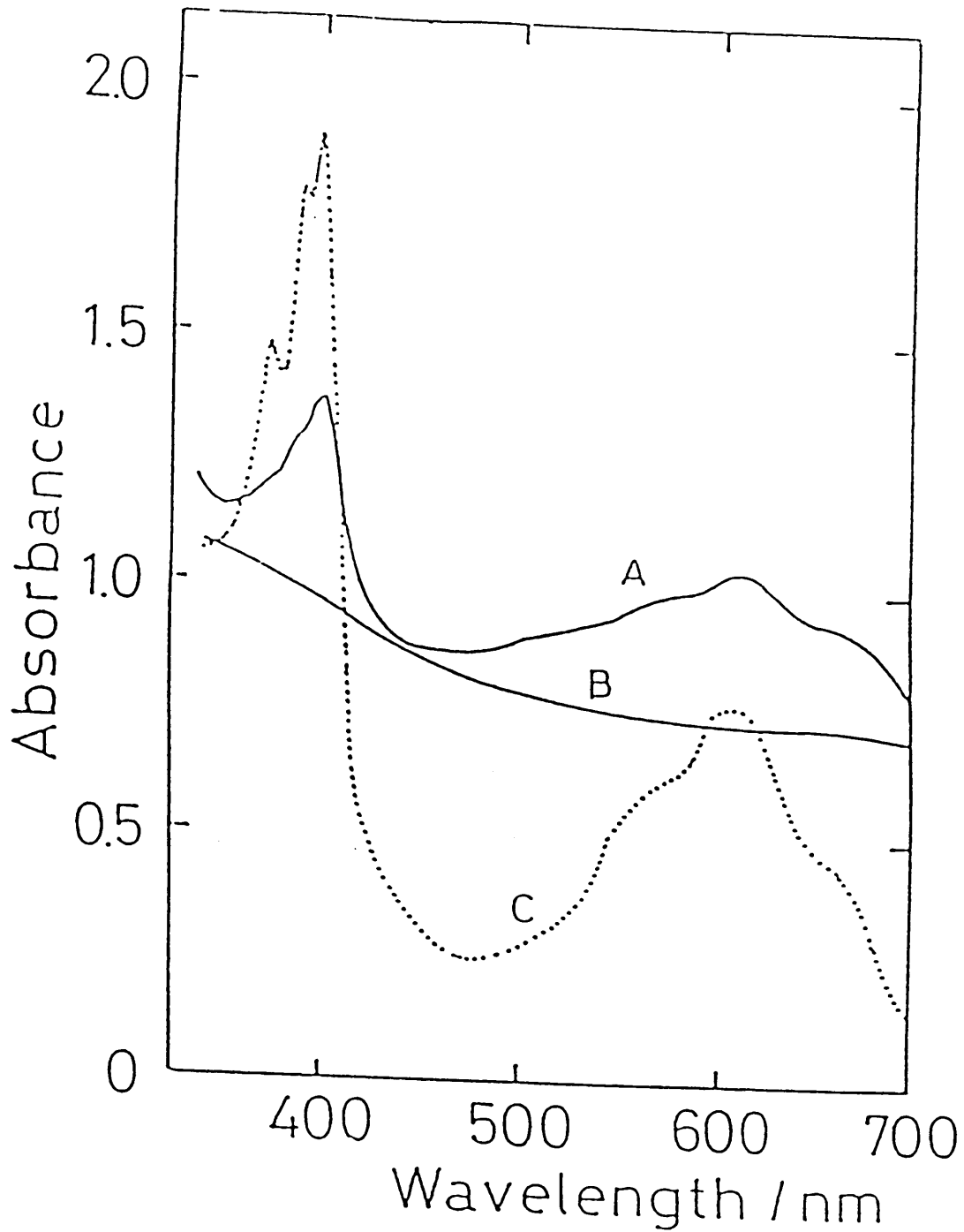


図 4 - 5 微結晶状態における $MV^{2+}(TPB^-)_2$ の光反応の吸収スペクトル変化
 B : 光照射前、微結晶状態の吸収スペクトル
 A : 光照射後、微結晶状態の吸収スペクトル
 C : A を脱気した溶媒 (アセトニトリル) で溶解した溶液状態の吸収スペクトル
 微結晶状態で生成したラジカルは、溶媒に溶解しても消失せず、定常的に系内に存在した。

応が起こることを示している。FV²⁺でも、MV²⁺の場合と同じ結果が得られた。また溶液状態と同様に、固体状態ハライド塩ではCT吸収帯を光励起しても、吸収スペクトルの変化は見られなかった。図4-6に、MV²⁺(TFPB⁻)₂固体状態での光照射前後のESRスペクトル変化を示す。(A)は、光照射前の固体状態スペクトルでラジカルの信号が多少見えるが、これは試料作成時における自然光の露光によるものである。(B)は、光照射後の固体状態スペクトルである。溶液状態と異なり超微細構造は観測されなかった。(C)は、生成したラジカルに脱気した溶媒DMEを加えて溶解させた溶液のスペクトルである。(D)は、(C)を再び光照射した溶液のスペクトルである。

このように、ESRスペクトルからも脱気した溶媒を加えて溶解すると、ラジカルが消失することが確認できた。TPB⁻を対イオンとする4,4'-ビピリジニウム塩では吸収スペクトルの場合と同様に、ラジカルが生成した固体を溶解しても、ESRスペクトルは消失しなかった。これらの結果は、前節で明らかになった溶解にともなう吸収スペクトルの変化が、希釈効果によるものでないことを明らかに示している。

4-3 電荷分離反応の評価

前章で、4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻CT錯体のCT吸収は時間とともに変化し、やがて一定となることがわかった。

本節では、CT吸収帯の吸収強度とラジカル生成量の関係を調べた。光反応は5分間光照射で統一し、図4-7にラジカル生成量の相対量子収率を20°Cでの保持時間に対してプロットした。ラジカルの生成効率が一定ならば、傾きが0の直線になるはずである。

図4-7に見られるように、CT錯体生成初期を除いては、光反応によるラジカルの生成効率は、ほぼ一定であることがわかった。また、初期CT相互作用過程では光反応の量子収率が高いこともわかった。又賀ら¹⁶⁾は、TCNB-ベンゼン誘導体のCT錯体におい

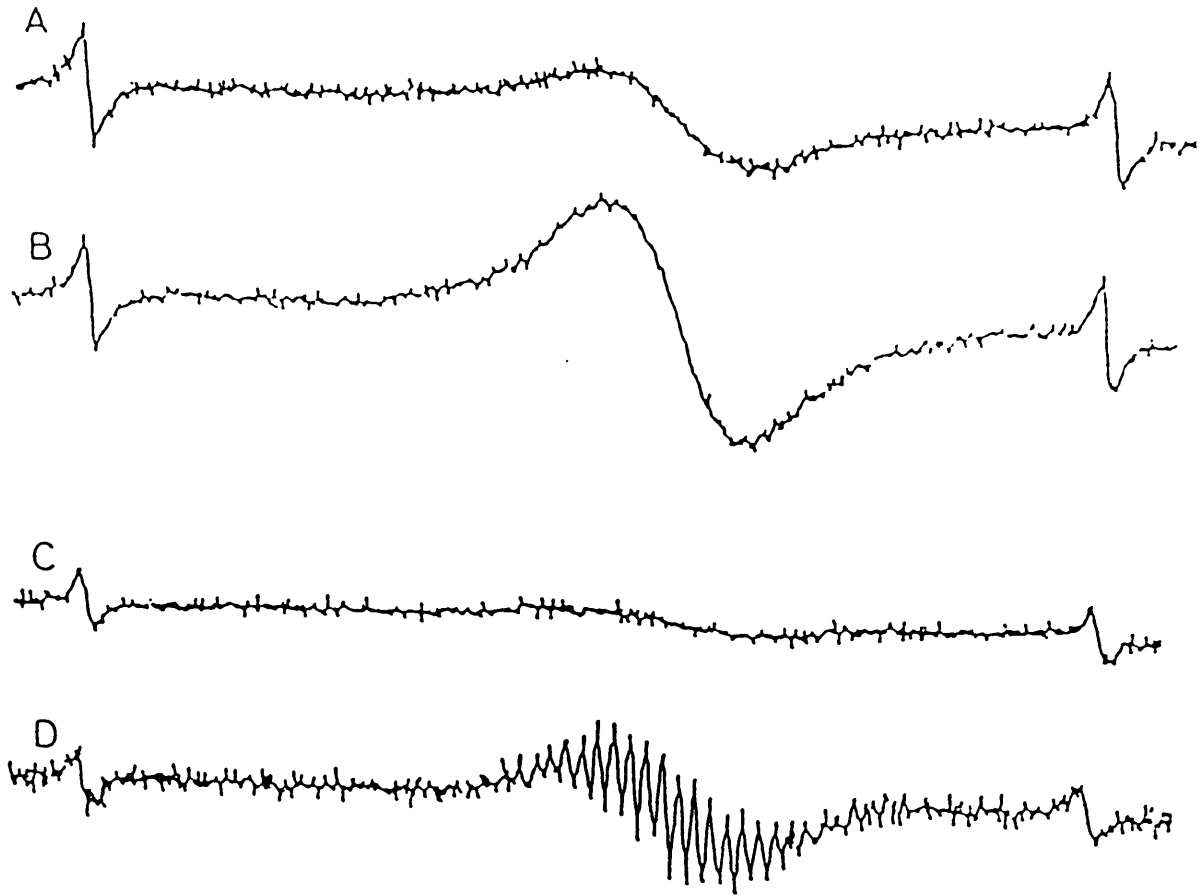


図 4 - 6 微結晶状態における $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の光反応の ESR スペクトル変化
 A : 光照射前、微結晶状態の ESR スペクトル
 B : 光照射後、微結晶状態の ESR スペクトル
 C : B を脱気した溶媒 (DME) で溶解した溶液状態の ESR スペクトル
 D : C に再び光照射した溶液状態の ESR スペクトル
 微結晶状態で生成したラジカルは、溶媒に溶解することにより消失した。

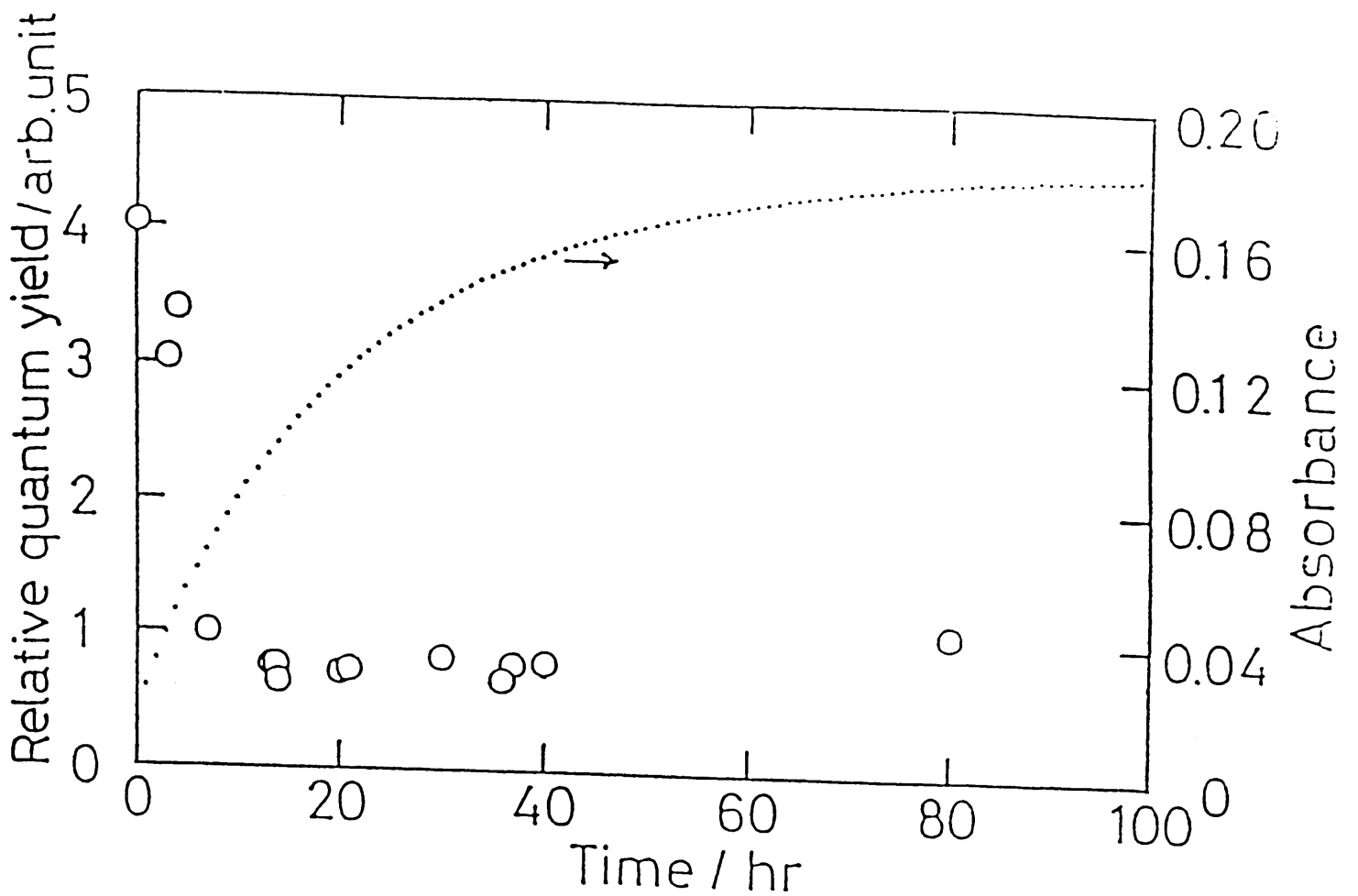


図 4 - 7 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液における
 CT 錯体形成過程と光反応における 4,4'-ビビリジニ
 ウムラジカルカチオンの生成効率の関係
 (○) : 単位 CT 吸収当りのラジカルの生成効率
 (. . .) : $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液
 における 475 nm の吸光度の変化

て、C T 錯体が強く相互作用する系では無輻射過程が効率よく起こり、電荷分離の収率が減少することを指摘している。本系で得られた結果は、明瞭なC T 吸収ピークが観測される過程では、extended tail の吸収しか観測されずC T 相互作用が弱いC T 生成初期に比べて、平衡状態では無輻射過程の効率が增加することを示していると思われる。

図4-8にESR強度の照射時間依存性を示す。このように室温に比べて低温では著しくラジカル生成速度が減少した。これは低温では分子運動がほとんど凍結されて逆反応が増加するためと思われる。

4-4 電荷分離後の逆反応評価

前節では、C T 吸収帯光励起による4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの生成について検討し、対イオンがTFPB⁻のときに定常的・可逆的電荷分離が達成できることを示した。

本節では、電荷分離反応の可逆性の検討を行なった。4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの特性吸収波長605nmにおける吸光度の変化を、暗時一定温度(20 ± 0.1 °C)で測定して、逆反応の評価を行った。4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンは395nmにも特性吸収を有しているが、C T 吸収帯領域と重なるために観測波長には用いなかった。

図4-9にMV²⁺(TFPB⁻)₂ 2mM DME溶液の光反応後生成したラジカルの吸光度およびその自然対数の時間変化を示す。図中の○印は、比較としてMV²⁺(TPB⁻)₂ アセトニトリル溶液の光反応後のラジカルの吸光度の時間変化を示す。

MV²⁺(TFPB⁻)₂ では、光反応で生成したラジカルは一次の動力学に従って減衰した。また、MV²⁺(TPB⁻)₂ では生成したラジカルは、24時間後も定常的に系内に存在し、全く減衰はみられなかった。これはTPB⁻がサクリフィシヤルドナーとして働いたためである。図4-10にMV²⁺(TFPB⁻)₂ の光反応における

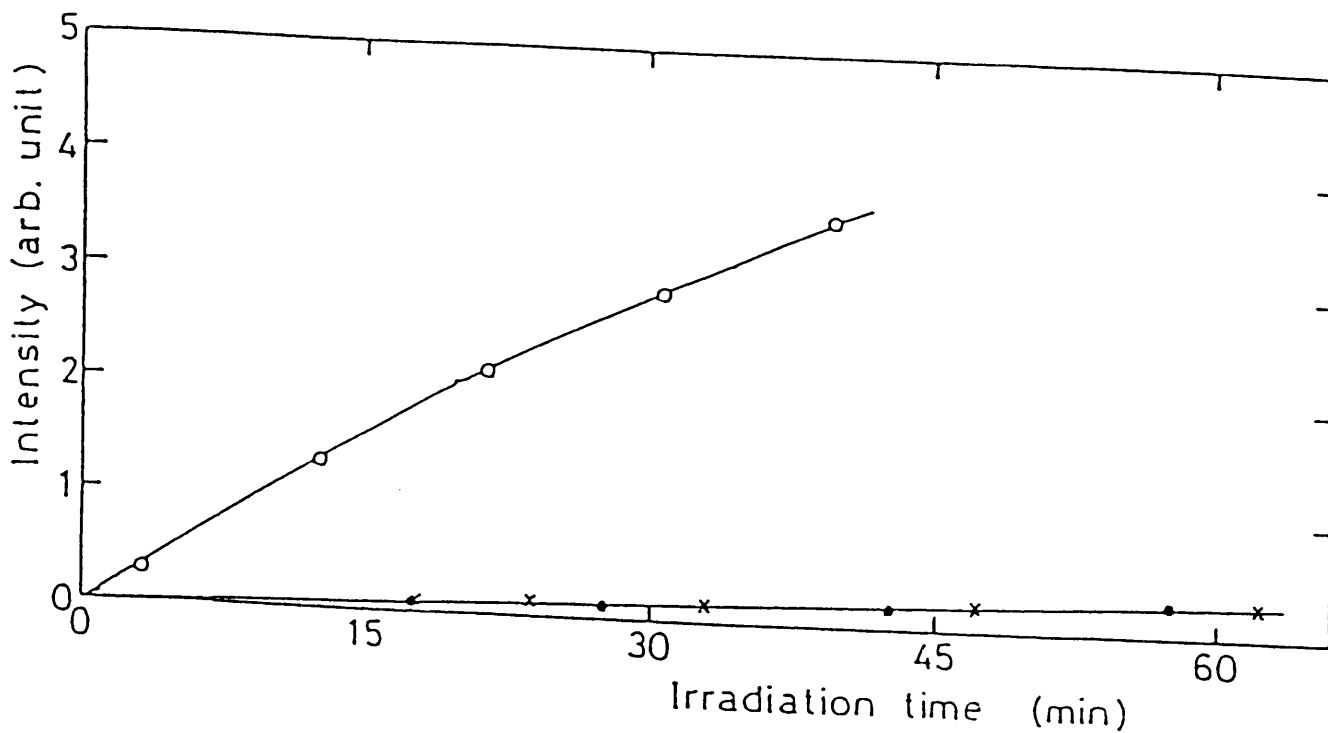


図 4 - 8 ESR 強度の光照射時間依存性
 ○ : 25°C、● : -98°C、× : -152°C
 光照射は、ESR キャビティ内で行い、CT 吸収帯のみを励起した。
 光源は、150 W Hg-Xe ランプを使用した。

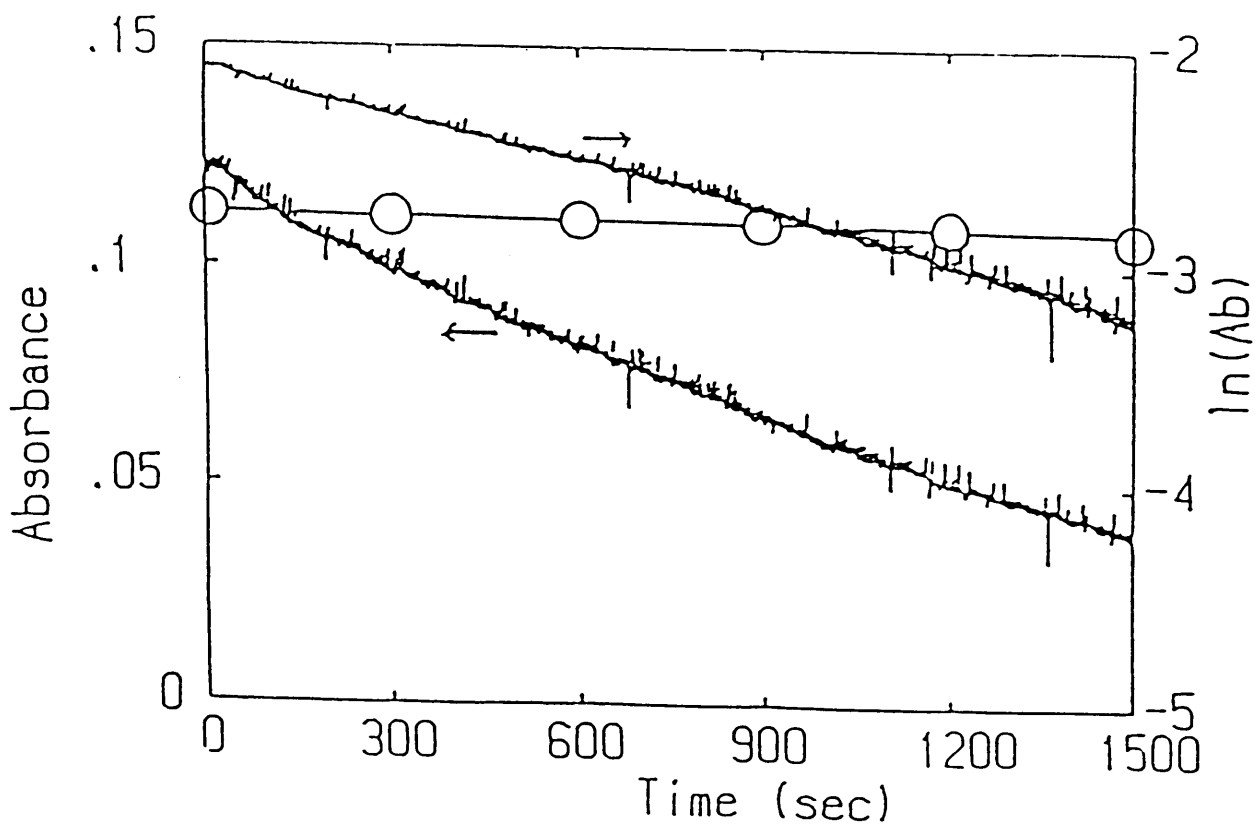


図 4 - 9

$MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液における
 光反応後に生成したラジカルの経時変化
 図中の○印は、 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ の光反応で生成
 したラジカルの吸光度の経時変化
 吸光度変化は、605 nm でモニターした。

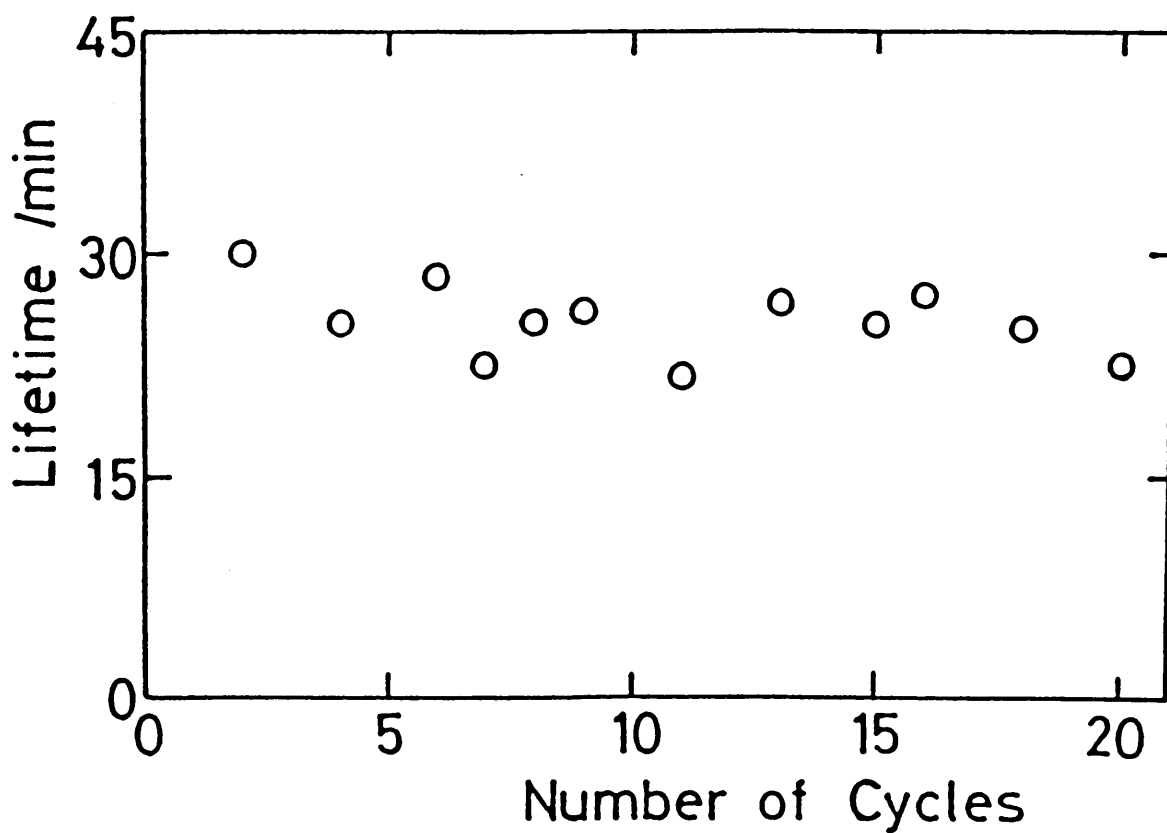


図 4 - 1 0 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液の
 ラジカルの光反応生成、熱消滅繰り返しサイクル
 におけるラジカルの寿命プロット

プロットを示す。図4-10に示すようにラジカルの生成、消滅のラジカルの減衰、生成の一連のサイクルにおけるラジカルの寿命の一連のサイクルでその速度定数はほぼ一定であり、少なくとも20回以上の繰り返しが可能であることがわかった。また繰り返しサイクル20回目でも、劣化などの原因による吸収スペクトルの変化は全く観測されなかった。その20°Cでの速度定数は約 $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、寿命は約26分であった。

$MV^{2+} (TPB^-)_2$ では、生成した4,4'-ビビリジニウムラジカルカチオンが全く減衰しなかったことから、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ で生成したラジカルの減衰は構成成分の分解によるものでないことが証明された。つまり $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ のCT吸収帯励起により、 MV^{2+} の一電子還元体と $TFPB^-$ の一電子酸化体が系内に定常的に存在し、熱反応により可逆的にもとのCT錯体に戻るものが強く示唆された。

本系は、CT吸収帯光励起反応を利用した、光誘起電子移動によるはじめてのフォトクロミズムといえる。通常のフォトクロミック分子では結合状態の何らかの変化を伴うが、このような系は光誘起電子移動のみによる新しい系で、光誘起エレクトロクロミズム（フォトエレクトロクロミズム）ということができる。

溶液状態で定常的可逆的電荷分離を達成することができ、フォトクロミズムが観測されたが、微結晶状態ではさらに安定に4,4'-ビビリジニウムラジカルカチオンが存在することがわかった。そこで溶液中と同じように逆反応の評価を行なった。室温における $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 微結晶状態のラジカルの吸光度の変化は、一次の動力学に従い、速度定数は約 $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、寿命は約4hrであった。図4-11に微結晶状態のラジカルの各温度における生成、消滅の繰り返しサイクルを示す。このように溶液状態同様、繰り返しが可能であり、フォトクロミズムが観測された。微結晶状態では、このような機構でフォトクロミズムが観測された例はほとんどなく、本系は数少ないものの1つということができる。溶液中に比べて逆反

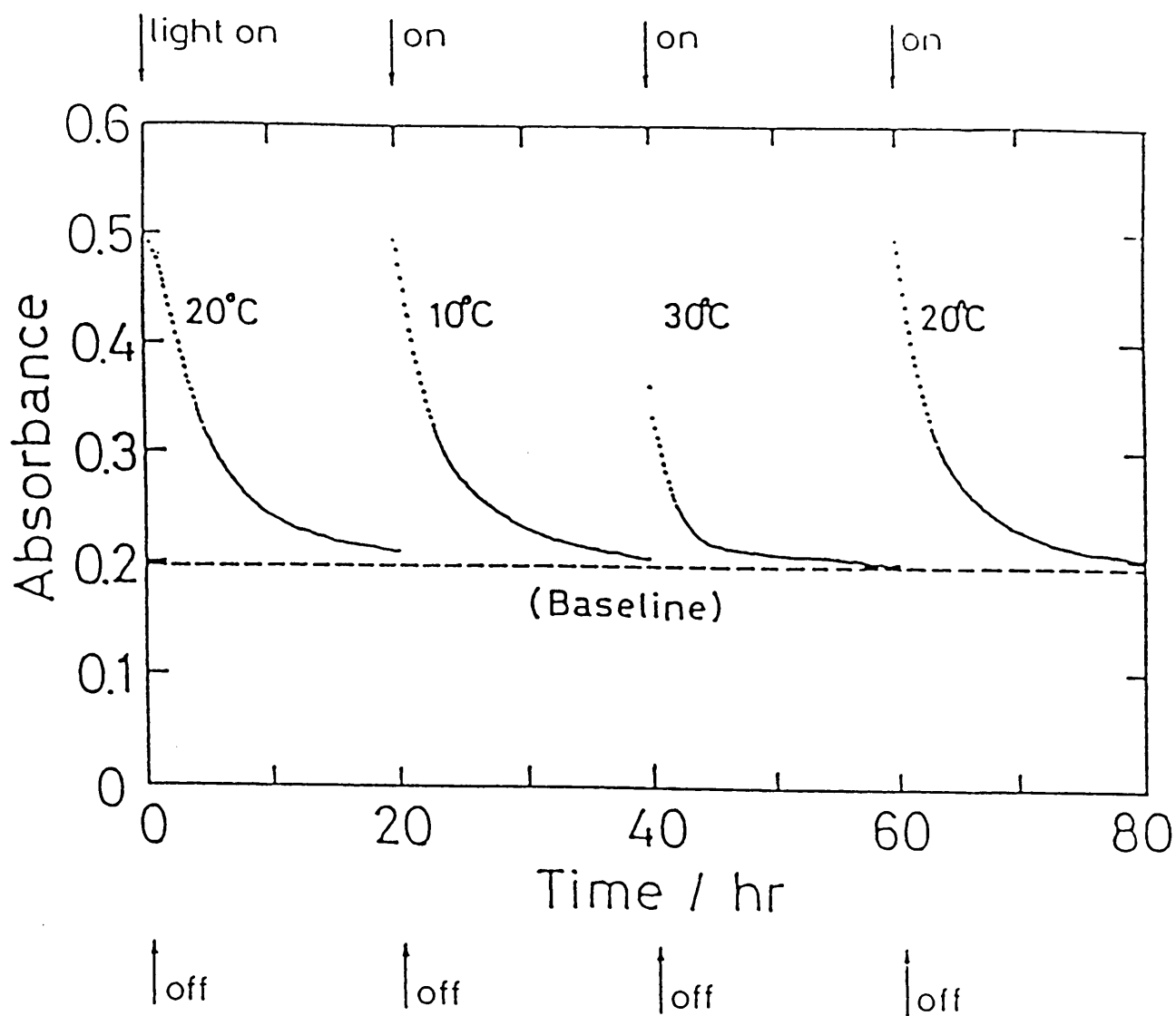


図 4 - 1 1 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 微結晶状態におけるラジカルの光反応生成、熱消滅の繰り返し

応が遅いのは、微結晶状態であるために分子運動が抑制されているためと思われる。

4-5 電荷分離反応の量子収率の評価

表4-1に得られた結果を示す。

表4-1 405 nmの光励起によるラジカル生成量子収率

試料	量子収率
$MV^{2+} (TFPB^-)_2$	0.0055
$MV^{2+} (TPB^-)_2$	0.0785

不可逆反応となるTPB⁻塩では、逆反応に至る過程までにドナーが分解してしまうので、TFPB⁻塩に比べて大きい値が観測されたと思われる。TFPB⁻塩では電荷分離直後の速い逆反応を逃れたもののみ定常的に観測され、その量子収率はかなり小さい値になっている。

4-6 まとめ

本章では、4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体を用いてCT吸収帯光励起による電荷分離について検討した。

その結果、溶液、微結晶状態において定常的・可逆的電荷分離が観測され、4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンによるフォトクロミズムが観測された。CT吸収帯を光励起することにより、可逆的な電荷分離が起こることは古くから知られていたが、通常は極めて速い逆電子移動反応が存在するために、電荷分離種を有効利用することは不可能と考えられてきた。

本系は、CT吸収帯光励起による定常的・可逆的電荷分離を達成した、また光誘起電子移動反応を利用してCT錯体の機能発現ができた初めての系である。またフォトクロミズムの機構としては、光異性化、光付加反応のような従来の機構とは異なり、一電子移動のみで引き起こされる本系は新しいフォトエレクトロクロミズムとして意義が大きい。光誘起電子移動反応でフォトクロミズムが観測できた初めての例である。

これは、4,4'-ビピリジニウムイオン・TFPB⁻ CT錯体が、

- (1) 構成成分が安定な酸化還元反応を示す
- (2) 4,4'-ビピリジニウムイオンがエレクトロクロミズムを示す
- (3) 4,4'-ビピリジニウムイオンとTFPB⁻がCT相互作用をする
- (4) CT吸収帯光励起後の電荷分離種の逆電子移動反応が極めて遅い

ことに由来する。本系では、TFPB⁻はフェニル基に2つのトリフルオロメチル基を有するために、その酸化体が安定化され、また極めてバルキーであり、逆反応の自由エネルギー変化が負に極めて大きい ($> -3.4\text{eV}$) ため、逆電子移動反応速度が著しく低下し、定常的・可逆的電荷分離が達成できたと思われる。電荷分離に伴うフォトクロミズムは、適当な分子設計により、様々な系への応用が可能である。6章でポリマーあるいは累積膜系への応用を試みた。

参考文献

- 1) A. T. Poulos, C.K. Kelley, R. Simone, J. Phys. Chem., 85, 823(1981).
- 2) J.R. Barrett, A.S. Hopkins, A. Ledwith, J. Chem. Soc., Perkin II 80(1973).
- 3) A. Deronzier, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 329 (1982).
- 4) A. Deronzier, F. Esposito, Nouv. J. Chem., 7, 15(1983).
- 5) B.P. Sullivan, W.J. Dreesick, T.J. Meyer, J. Phys. Chem., 86, 1473 (1982).
- 6) B.G. White, Trans. Faraday Soc., 65, 2000(1969).
- 7) D.R. Prasad, M.Z. Hoffman, J. Phys. Chem., 88, 5660(1984)
- 8) S. Lahner, Y. Wakatsuki, H. Kisch, Chem. Ber., 120, 1011 (1987).
- 9) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2600(1984).
- 10) T. Nagamura, K. Sakai, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 810 (1986).
- 11) T. Nagamura, K. Sakai, J. Chem. Soc., Faraday Trans II. 84, 3529 (1988).
- 12) M. Kosower, J.L. Cotter, J. Am. Chem. Soc., 86, 5524 (1964).
- 13) A.L. Rieger, P.H. Rieger, J. Phys. Chem., 88, 5845(1984)
- 14) A.G. Evans, J.G. Evans, and M.W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 99, 5852(1977).
- 15) J. L. R. Williams, J. C. Doty, P. J. Grisdale, R. Searle, T. H. Regen, G. P. Happ, D. P. Maier, J. Am. Chem. Soc. 89, 5153(1967).
- 16) N. Mataga, Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., 91, 3144(1969).

5章 4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻塩の電荷移動錯体の発光

5-1 序

前章までに、4,4'-ピピリジニウムイオンとTFPB⁻がCT相互作用することを明かにし、そのCT吸収帯を光励起すると可逆な電荷分離が起こり、その結果としてフォトクロミズムが観測されたことを報告した。

本章では、4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻塩のCT吸収帯励起によるCT励起一重項状態からのケイ光について検討を行ない、後半では、電荷分離反応を利用することにより、CT発光が制御できることを明かにした。

光吸収によって錯体が励起される過程は 10^{-15} 秒程度の短時間で起こるから、原子核はほとんど変化しないで、いわゆる Franck - Condon 状態にあがる。ここから励起一重項状態の最低準位に移る内部変換過程は、ふつう 10^{-12} 秒以下で急速に起こる反応である。そこからエネルギーを失う道筋は一般的に、

- 1) 輻射過程：ケイ光を発して基底状態に戻る
- 2) 無輻射過程

にわけることができる。

CT錯体のケイ光についてまずあげなければならないことは、常温流動性媒体中でケイ光の観測された例が非常に少ないことである。その中でもイオン対CT錯体でのケイ光観測例は、ほとんどない¹⁾。CT錯体の構成成分が非ケイ光性であるにもかかわらず、CT錯体を形成するとどうしてケイ光性になるのか、また逆に構成成分がケイ光性であるにもかかわらず、どうして非ケイ光性になるのか興味深い問題である。今までにケイ光が観測されたCT錯体の特徴は、

- ① ケイ光寿命が長い、また量子収率が小さい
- ② 発光の極大位置、寿命などが温度、溶媒に影響される
- ③ Stokes シフトが異常に大きい場合がある

などをあげることができる¹⁾。

本章では4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻塩で観測された発光が、CT錯体の励起状態からの真の発光であること²⁾を明らかにし、さらに光励起電荷分離反応を利用したCTケイ光の制御について検討を行なった。

5-2 4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻塩の発光

図5-1にMV²⁺(TFPB⁻)₂ 2mM DME溶液 20°Cにおける発光スペクトルを示す。MV²⁺(TFPB⁻)₂ DME溶液は553nmに極大を有する幅広い構造のない発光が観測された。また、FV²⁺塩でもほとんど同じ結果が得られた。MV²⁺(TFPB⁻)₂の発光スペクトルは3章で示した吸収スペクトルとほぼmirror-imageの関係にある。MV²⁺(TFPB⁻)₂の構成成分はいずれもケイ光を示さなかった。またMV²⁺(TFPB⁻)₂を極性の高い溶媒であるメタノールに溶解すると、全く発光は観測されなかった。ハライド塩であるMV²⁺(Br⁻)₂ 2mMメタノール溶液は、強いCT吸収を示すにもかかわらず、まったく発光を示さなかった。MV²⁺(TFPB⁻)₂で得られた発光は、図5-2に示すようにCT吸収と同じように時間とともに変化し、やがて一定になった。もし発光がCT励起状態からの発光であれば、発光強度の時間変化も吸収と同様に3-4節で示した(4)式で解析できるはずである。

そこで20°CにおけるMV²⁺(TFPB⁻)₂の最大発光波長で、発光の時間変化を観測した。図5-2にMV²⁺(TFPB⁻)₂ 2mM DME溶液の発光の経時変化を示す。図中の実線は、3-4節の(4)式と同じ速度定数を用いて評価した計算曲線である²⁾。このように計算曲線と極めて良い一致がみられ、このことからCT錯体からの発光であることが示された。吸収スペクトルと励起スペクトルは必ずしも対応しないが、これは発光の量子収率に波長依存性があり、発光しない吸収成分と発光する吸収成分が重なっているためと思われる。

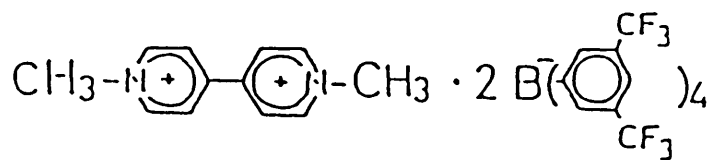
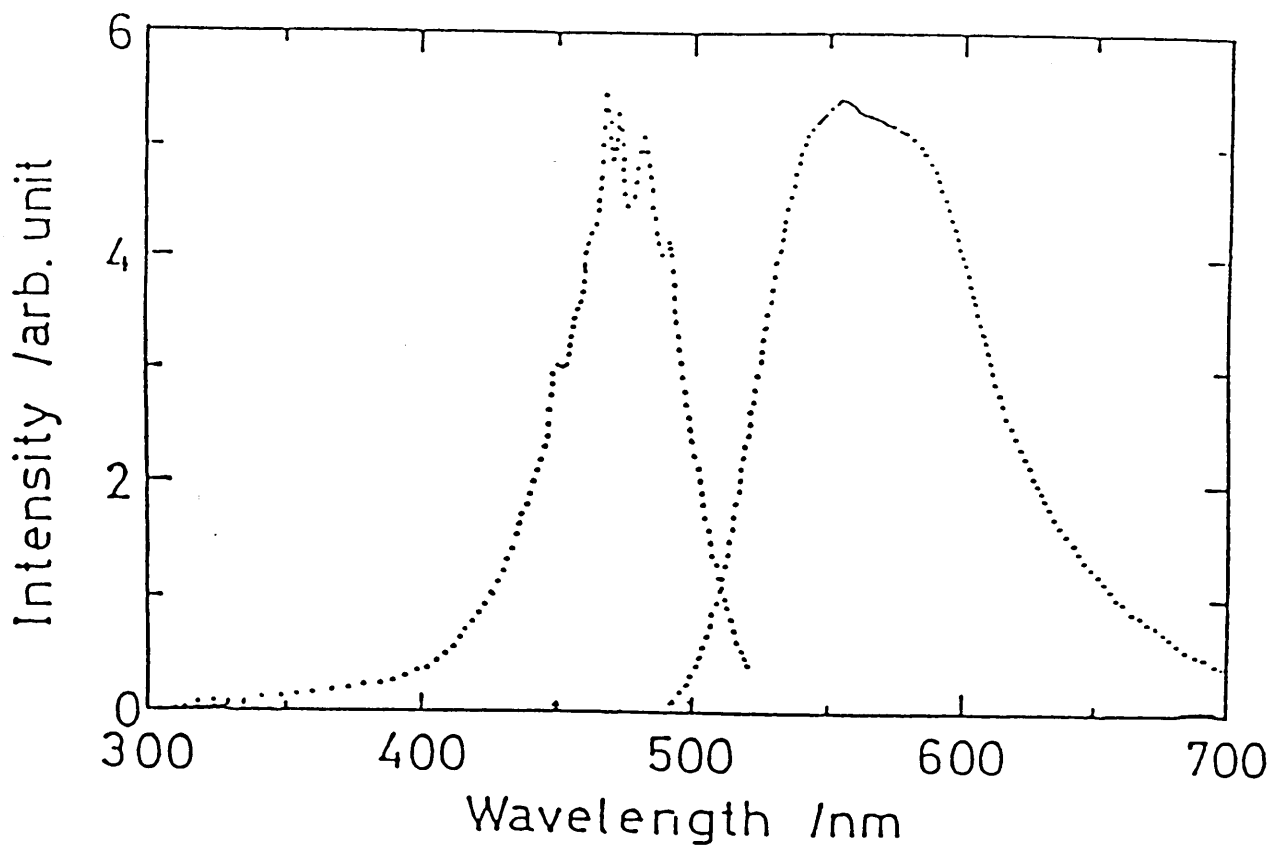


図 5 - 1 $\text{MV}^{2+} (\text{TFPB}^-)_2$ 2 mM DME 溶液の励起・発光スペクトル

励起：475 nm、発光：553 nm で観測した。

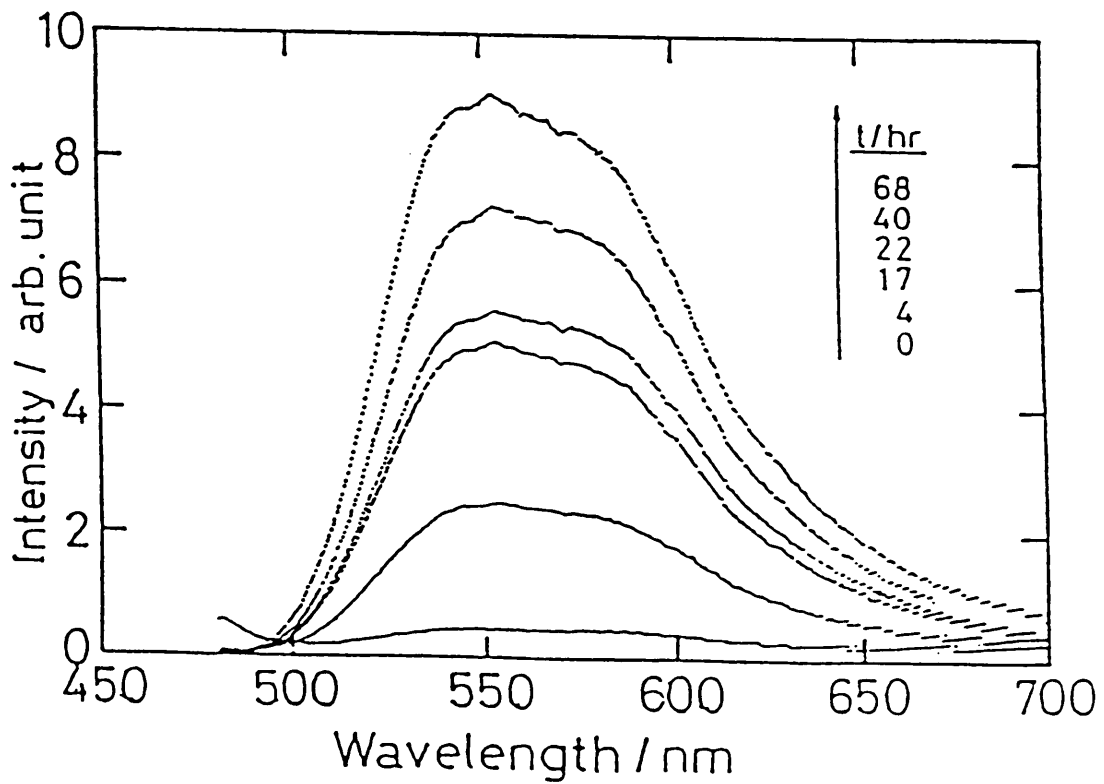
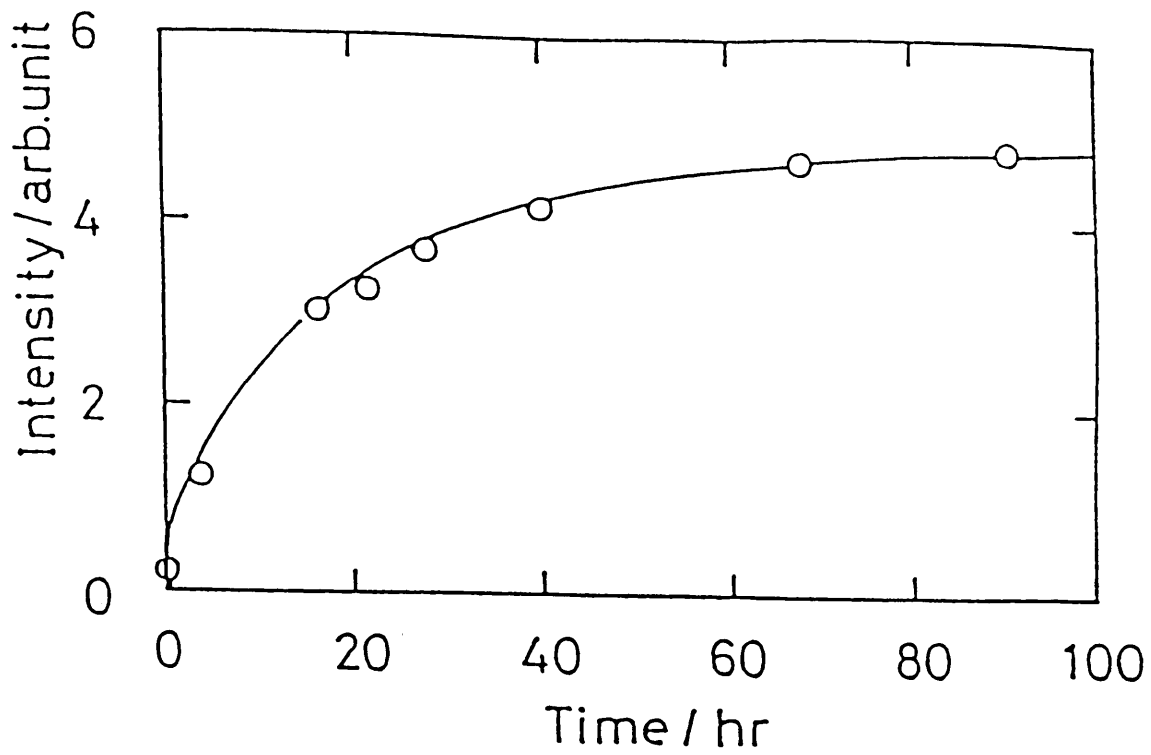


図 5 - 2 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液の発光の経時変化
 図中の○印は、室温での発光強度 (553 nm) の実測値、
 実線は、計算値 (3 - 4 節の (4) 式より計算)

近年 MV^{2+} といくつかのアニオンとの CT 錯体の発光が報告されているが、その発光の本質は十分に明らかにされていない。Poulos と Kelley は、ともにケイ光性でない MV^{2+} とチオールの水溶液を 385nm で励起すると、525nm に極大を有する構造のない幅広い発光が観測されて、その発光は励起 CT 状態からのものであるとしている³⁾。Kuczynski らは EDTA を含む様々なアニオンと MV^{2+} との水溶液において観測された発光を報告している⁴⁾。しかしこれらの発光は、CT 錯体からの発光ではなく不純物による発光で可能性が高い。

Hoffman らは MV^{2+} とサクリフィシャルドナーである EDTA、トリエタノールアミン (TEOA) あるいはシステインとの錯体で 525nm に極大を有する発光が観測されたことを報告している⁷⁾。これらの励起スペクトルは 395nm に極大を有し、吸収スペクトルと対応していないこと、励起、発光スペクトルともにドナーの特性による違いが現れなかったことから、得られた発光は、量子収率の極めて高い微量のケイ光性不純物によるものとしている。その不純物の一つとして、4,4'-ピピリジニウムイオンがアルカリ性フェリシアン化カリウムによって酸化されて生成するピリドン誘導体を指摘している。Mau らは、 $MV^{2+} (Cl^-)_2$ のアルカリ水溶液では、520nm に極大を有する発光が時間とともに増加することを報告している⁷⁾。この発光は、 MV^{2+} から熱的あるいは光化学的に生成した不純物によるもので、ピリドン誘導体をその候補にあげている (図 5-3)。

ピリドン誘導体である 1,1'-ジメチル-4,4'-ピピリジル-2,2'-ジオンの発光は 448 nm に極大を有しており、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の DME 溶液で観測された値より短波長側に位置し、まったく一致しない (図 5-4)。このことから、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ の DME 溶液で観測された発光は、不純物によるものでないことが示された。また溶媒は中性有機溶媒で、 MV^{2+} が酸化されるような条件ではなく、 MV^{2+} の酸化による不純物はできにくいと思われる。

MV^{2+} -EDTA 水溶液 (pH 11.3) は、535 nm に発光極大を持

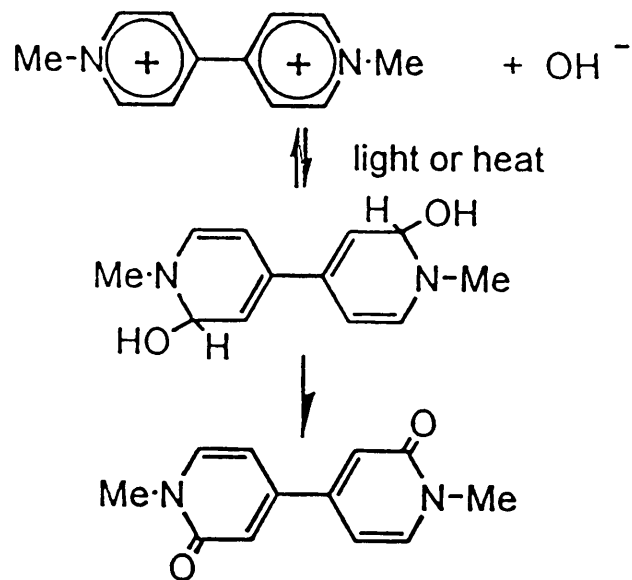


図 5 - 3 ピリドン誘導体

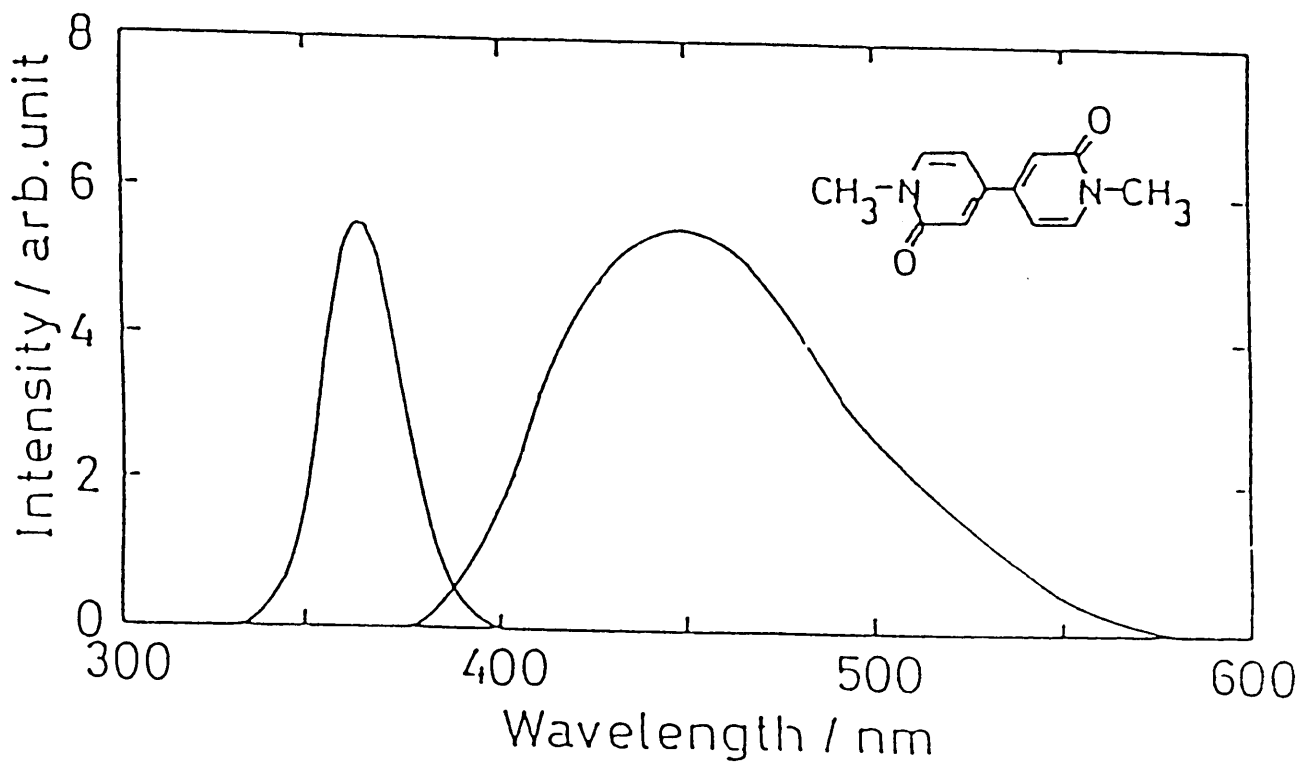


図 5 - 4 1,1'-ジメチル-4,4'-ピリジジル-2,2'-ジオン (ピリドン誘導体) の励起・発光スペクトル

ち、発光は温度とともに増大した²⁾。励起スペクトルは、435、360 nm に極大を示すが、吸収スペクトル (>350 nm に extended tail) と全く対応していない。MV²⁺-EDTA は温度が上昇すると発光強度は増加したが、MV²⁺(TFPB⁻)₂ では温度が上昇すると逆に発光強度は減少し、CT吸収に対応した変化を示した。

Brinen らは、N-アルキルピリジニウムヨウ素イオン錯体は、水、エタノールあるいはジクロロメタン中 -196°C で、かなり大きい Stokes シフトを示すこと、またその CT 吸収は、敏感に溶媒の極性に依存し、極性が増加すれば吸収はブルーシフトするが、発光波長はほとんど影響を受けないことを報告している⁸⁾。イオン対 CT 錯体の構成成分は励起状態では中性状態に近づき、中性分子の CT 錯体励起状態よりも溶媒和による安定化の寄与は少ない。またそのほとんどは、解離状態になりケイ光は観測されない。現在までに観測されたイオン対の発光は、この極低温での例のみである。

表 5-1 に本実験で得られた CT 錯体のケイ光に関する諸量を示す。

表 5-1 4,4'-ピピリジニウム イオン対錯体のケイ光諸量

A	D	ピーク波長 λ _{ex} /λ _{em} (nm)	Δν (10 ³ cm ⁻¹)
MV ²⁺	TFPB ⁻	472/552	3.1
	TFPB ⁻	472/585	4.1
FV ²⁺	EDTA	427/535	4.7
	TFPB ⁻	472/552	3.1
	TFPB ⁻	472/585	4.1

Δν : Stokes shift

CT 錯体	溶媒	ケイ光量子収率
MV ²⁺ (TFPB ⁻) ₂	DME	0.32
MV ²⁺ (TPB ⁻) ₂	メタノール	< 0.01
	DME	0.08
MV ²⁺ -EDTA	アセトニトリル	< 0.01
	メタノール	< 0.01

$MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 錯体の発光量子収率は、室温で 0.32 と評価された。30 °C では発光強度は約 5/6 に減少し、再び 20 °C に保つと CT 吸収と比例して発光強度はゆっくりともとに戻った。この結果もまた得られた発光が、CT 発光であることを強く支持するものである。仮に不純物のケイ光量子収率が 1 としても、約 32% もの不純物が系内に存在することは考えられないし、温度変化に追随するような可逆な不純物生成反応が起こっているとも考えにくいからである。

以上の結果より、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ で観測された発光は、

- CT 吸収とほぼ mirror-image の関係にある
- CT 吸収の挙動に対応した温度依存性を示す
- 溶媒の極性の効果が大きい

ことから、イオン対 CT 錯体からの発光であると結論された。吸収スペクトルでは観測されない、励起スペクトルの小さな構造の帰属はできなかったが、不純物によるものではないことは明らかである。また約 400nm 以下では著しく発光強度が減衰するのは、発光量子収率の励起波長依存性によると思われる。 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ で観測された発光は、室温有機溶媒中 (DME) で観測された初めてのイオン対 CT 錯体からの発光である。

5-3 CT ケイ光寿命の測定

図 5-5 に 407 nm パルス光 (パルス幅: 2 ns) 励起によって得られた、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液の単一フォトン計数法による発光の減衰曲線を示す。得られた減衰曲線から、発光する成分は寿命が 5.9 および 29.5 ns の少なくとも 2 成分が存在することが明らかになった。すなわち CT 錯体としての状態が少なくとも 2 つ以上存在することを示唆するものである。

長倉らは、TCNB と芳香族炭化水素との CT 錯体が 77 °K 剛体溶媒中で発光を示すことを観測し、発光の寿命は 30 ~ 80 ns であることを報告している⁹⁾。これまで観測された CT 発光は、いずれ

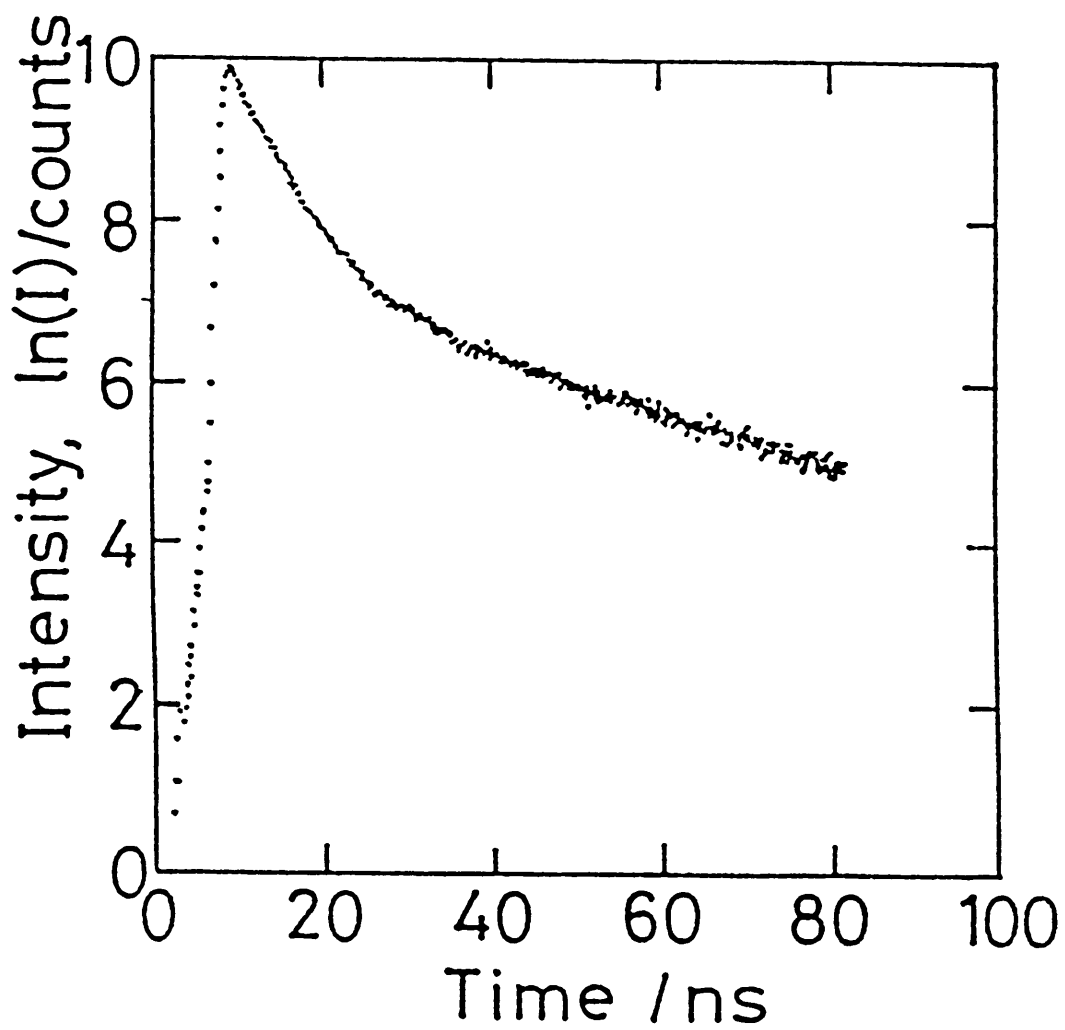


図 5 - 5 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME 溶液の発光の減衰曲線
励起 : 407 nm パルス光 (パルス幅 : 2 ns)

も中性分子のCT錯体によるもので、その量子収率は常温ではきわめて低い¹⁰⁾~¹³⁾(0.02以下)。これらのCT発光は、結晶相や低温剛体媒体中において増大(量子収率は0.1~0.5)することが知られている¹³⁾。さらに、剛体溶媒の場合には、Stokesシフトの大きさが8000~3000 cm⁻¹であるのに対して、室温下流動性溶媒の場合にはその大きさが、12000~7000 cm⁻¹と異常に大きくなることを報告している。これらの報告はCT錯体の状態が少なくともまわりの環境によって状態を変えうることを示している。3-4節で示したように、MV²⁺(TFPB⁻)₂のDME溶液では溶解直後と60hr後ではCT吸収スペクトルの形が大きく異なる。これはCT状態が経時変化を示すものであり、本研究で少なくとも2成分以上の発光状態が観測されたのはこのことを反映するものと思われる。

5-4 電荷分離反応とCT発光について

前章で、4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻塩のCT吸収励起により可逆な電荷分離が達成できることが明らかになった。本節では、CT吸収帯励起による電荷分離反応とCT発光の相互関係を検討した。MV²⁺(TFPB⁻)₂の吸収帯を励起($\lambda_{ex}=475\text{nm}$)することにより、図5-6に示すような605および395nmに吸収極大を有する4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの生成が観測され、溶液の色が淡黄色から青色に変化した。図5-7に光照射前後の蛍光強度(●、525nm)および吸光度(○、605nm)の変化を示す。淡黄色から青色への変化にともなって蛍光強度が減少し、光照射をやめると図5-2に対応した経時変化と同様に非常にゆっくりと回復した(図5-7, Stage-1および-2)。また光反応に伴ういかなる蛍光性分解生成物も観測されなかった。前章で示したように光照射をやめると一次の動力学に従って減衰し(寿命約26分)、一時間後には光照射前よりCT吸収帯の強度が少し減少した元の吸収(図5-6、点線)に戻ることがわかった。CT吸収は図3-6と同様な経時変化を示しやがて一定となった。図5-7に繰り返し実験の一部とし

て引き続く2回の結果を示すように、 $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ ではこのような光照射および暗時の4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの生成および減衰、ならびに蛍光強度の減衰および回復は可逆的に5回以上繰り返し可能であった^{14), 15)}。一方前章で示したように $MV^{2+}(TPB^-)_2$ でも同様のCT励起により4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンが生成し溶液の色が橙色から青色に変化し、蛍光強度の減衰が観測された。しかしながら図5-8に示すようにラジカル生成および蛍光強度の変化は非可逆的であり、光照射をやめるとラジカルはまったく減衰せず、蛍光強度の回復も観測できなかった^{16), 17)}。これはすでに知られているように、 TPB^- は一電子酸化後に分解してサクリフィシャルドナーとして働くためである。この結果も $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ で観測された発光が、CT励起状態からの発光であることを強く支持するものである。このようにCT吸収帯励起を利用した光誘起電子移動反応および熱的な電子移動反応によりCT蛍光を制御できることが明らかになった。本系は可逆な電荷分離反応を利用して、発光を制御できる初めての系である。図5-9に図5-7のStage-2における吸光度の対数プロット(●)、蛍光強度(○)および以下に述べる計算蛍光強度(点線)の結果を示す。図5-7に示すように、蛍光強度の回復には約90時間かかり、光生成したラジカルの減衰とは一致しない。これは以下のように説明できる。光生成したラジカルはほとんど指数関数的に減衰し、一時間以内で完全に消失した。そこで逆電子移動反応とイオン対CT錯体の再生はほとんど独立に取り扱うことができる。また図5-7のStage-1と光生成したラジカルカチオンの消失後のStage-3, -5がほとんど同じ動力学で表すことができるので、図5-10に示すように4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンから $TFPB^-$ 酸化体へ逆電子移動反応の結果、face-to-faceによく配列されたイオン対錯体になるのではなくむしろほとんどフリーに近いイオン対になるものと思われる。第3章で MV^{2+} と $TFPB^-$ の間で1:1錯体形成していることを明らかにした。もう一つの $TFPB^-$ イオンは、

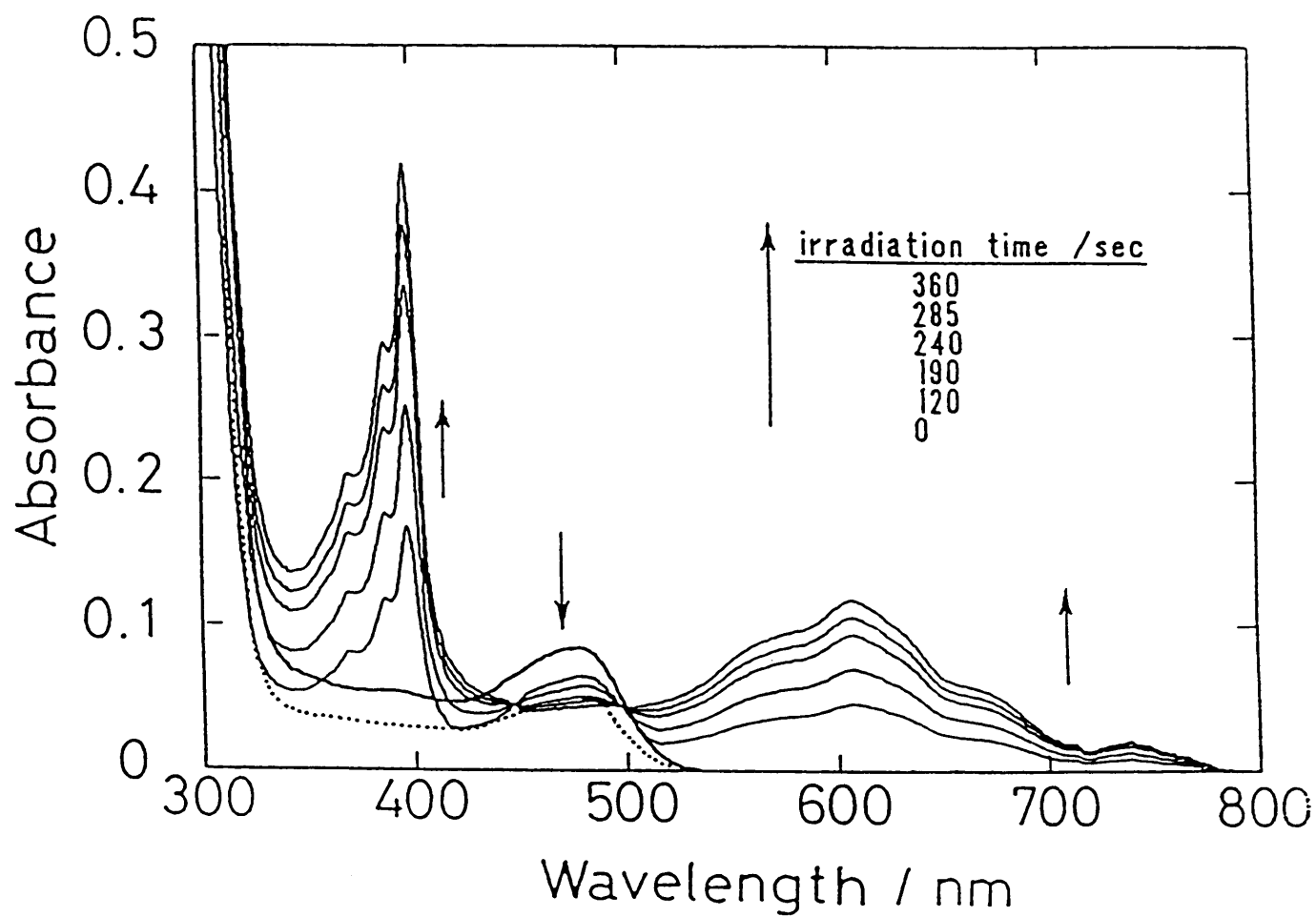


図 5 - 6 各光照射時間における $MV^{2+}(TFPB^-)_2$ 2mM DME溶液の吸収スペクトルの変化。図中の点線は 8分間光照射 1時間後の吸収スペクトル

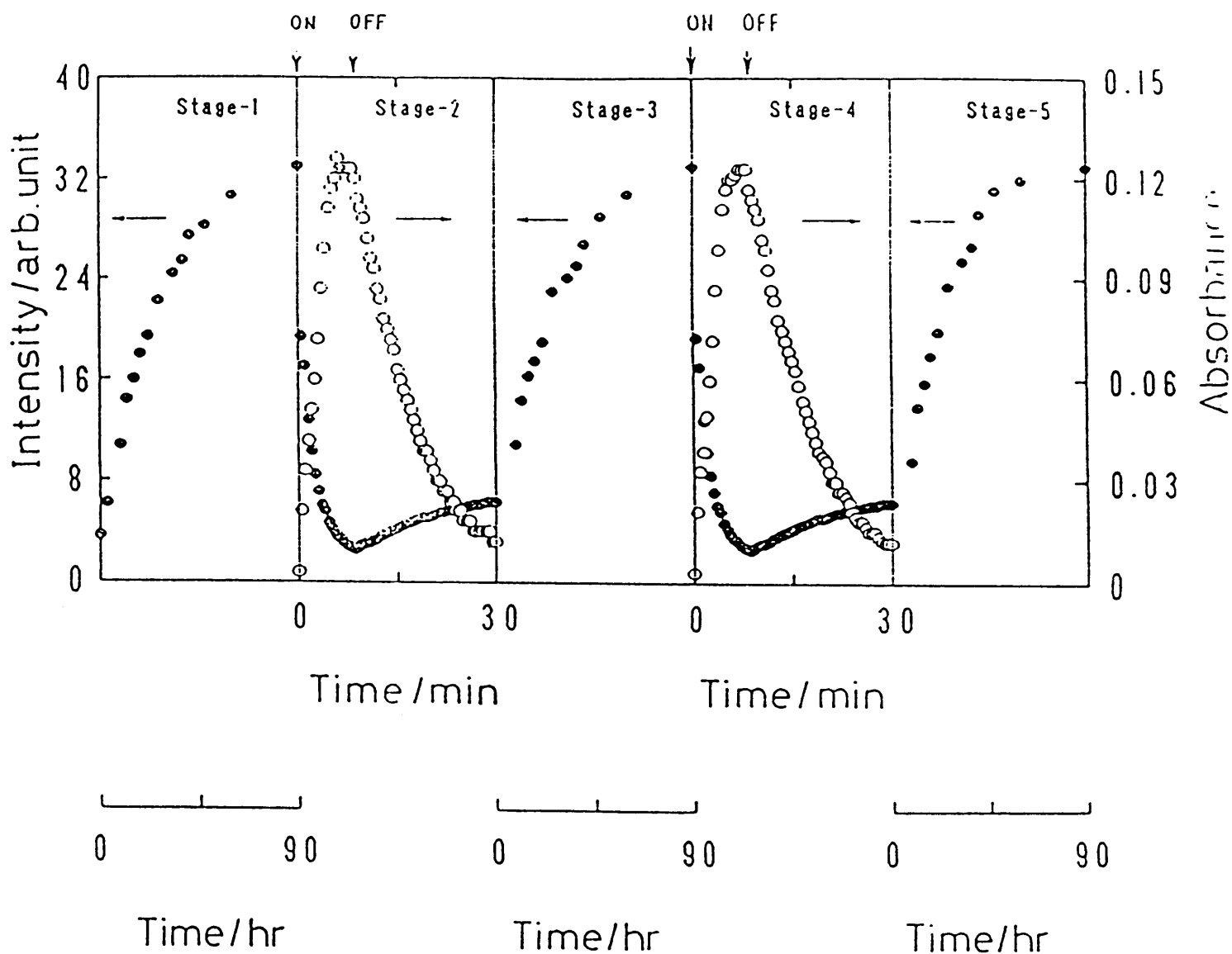


図 5 - 7 光反応で生成したラジカルと発光の経時変化
 図中の●印は、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM
 DME溶液の発光強度 (λ_{em} 525 nm、 λ_{ex} 475 nm)
 ○印は、光反応で生成したラジカルの吸光度
 (605 nm) でモニター
 サンプルは繰り返し8分間光照射を行い (ON、OFF間)
 光照射後は20°C暗所に放置した。

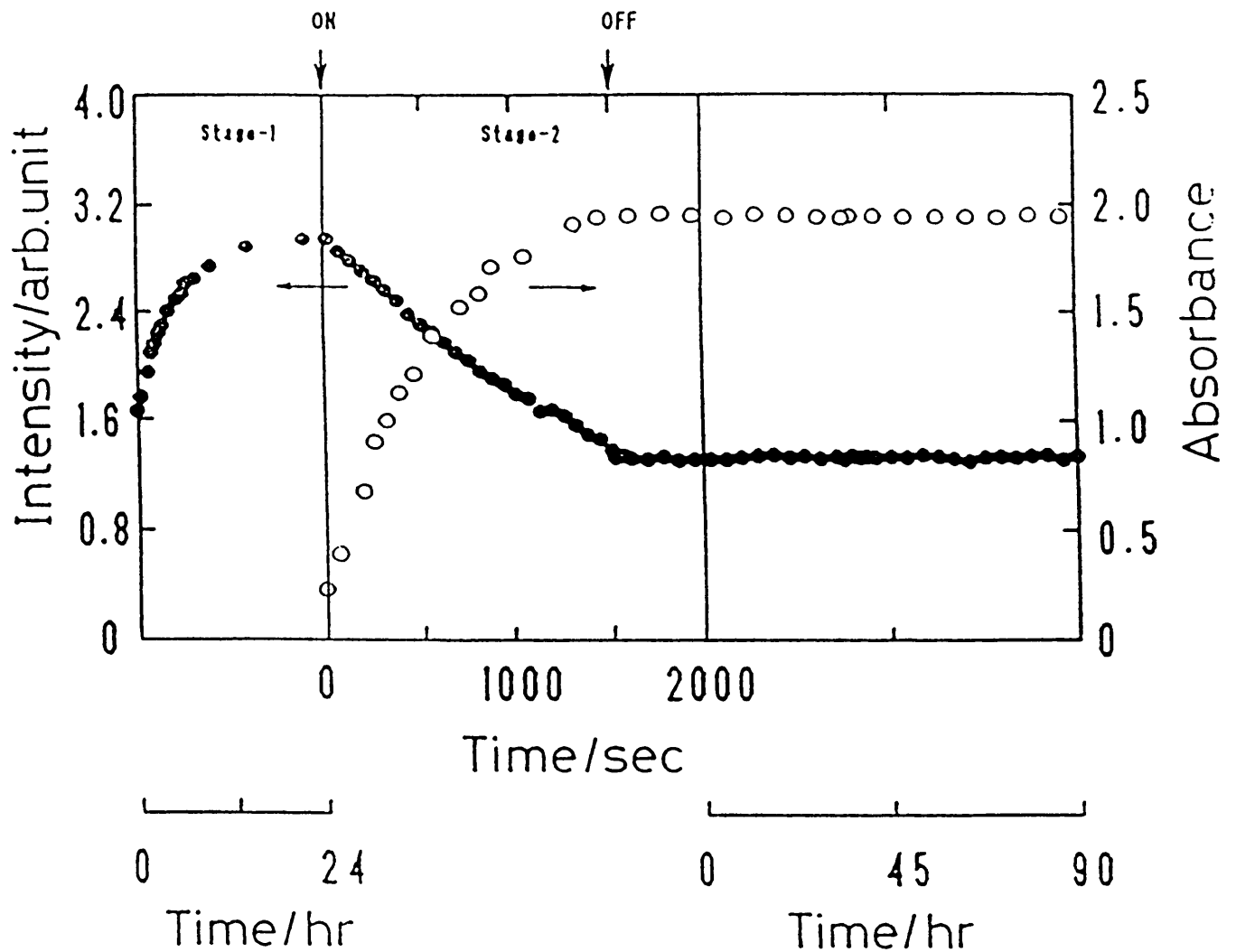


図 5 - 8 光反応で生成したラジカルと発光の経時変化
 図中の●印は、 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ 2 mM DME溶液
 の発光強度 (λ_{em} 525 nm、 λ_{ex} 475 nm)
 ○印は、光反応で生成したラジカルの吸光度
 (605 nm) でモニター
 サンプルは8分間光照射を行い (ON、OFF間)
 光照射後は20°C暗所に放置した。

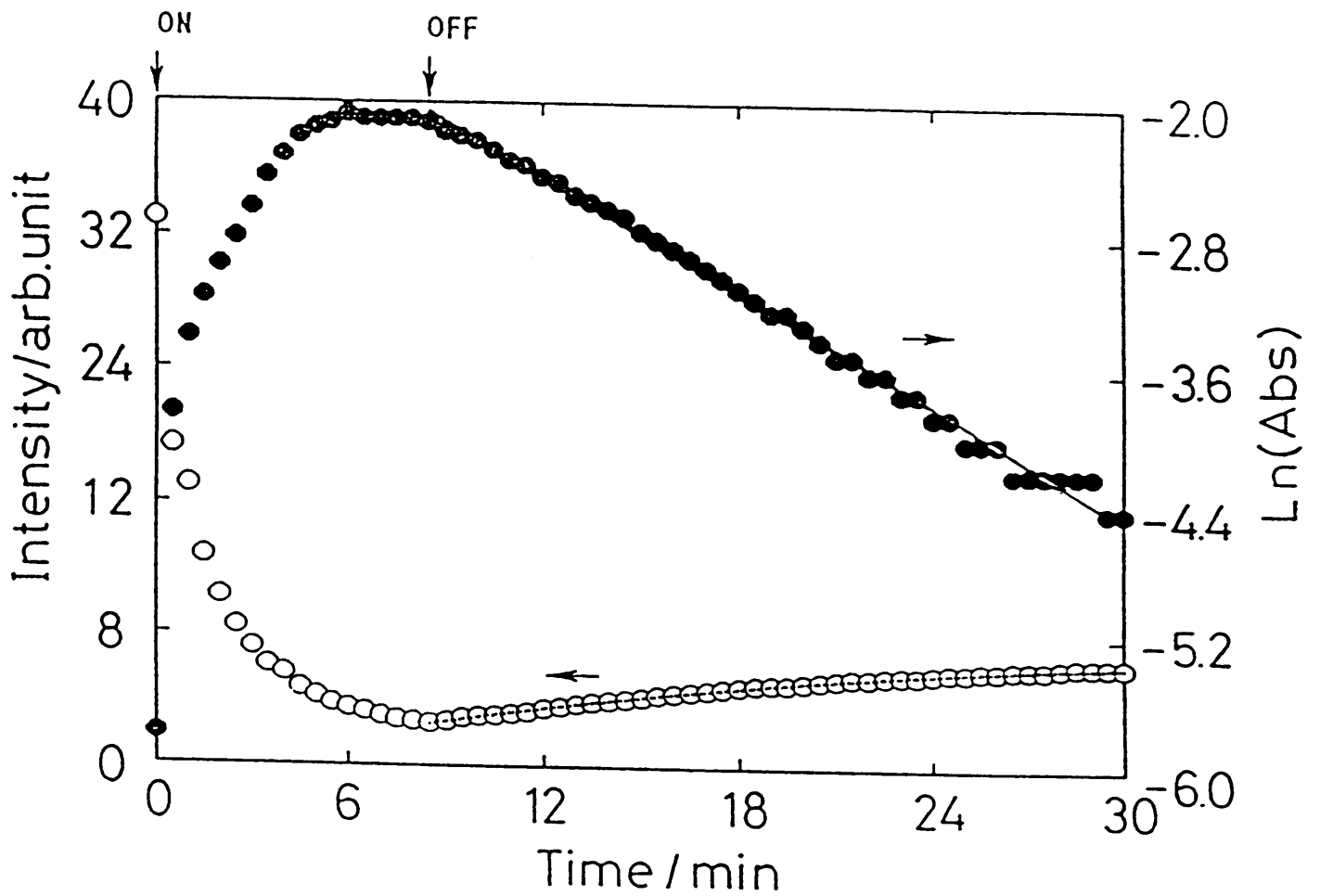


図 5 - 9 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ 2 mM DME溶液の605nmでの吸光度の減衰および発光強度 (λ_{ex} :525 nm, λ_{em} :475 nm) の回復 (図 5 - 7 Stage-2)。点線は、計算蛍光強度時間依存性

図5-10に示すように電気的中性条件を満たすもので、CT錯体形成に寄与するものではなくカウンターイオンとして MV^{2+} の近傍に存在するものである。そこで光反応による電荷分離種 $[MV^{2+} \cdots (TFPB^-)]$ からの逆電子移動により生じたほとんどフリーの4,4'-ピピリジニウムイオン(MV^{2+})と $TFPB^-$ イオン間の1:1錯体形成とその逆反応である解離から(1)式を導くことができる。

$$d[I_F^{CT}]/dt = k_1[MV^{2+}][TFPB^-] - k_2[CT] \\ = k_1([MV^{2+}]_0 - [CT])([TFPB^-]_0 - [CT]) - k_2[CT] \quad (1)$$

ここで $[MV^{2+}]_0$ 、 $[TFPB^-]_0$ は4,4'-ピピリジニウムイオンおよび $TFPB^-$ の初濃度。

CT生成(k_1)および解離(k_2)反応の速度定数は、図5-7 Stage-1の蛍光強度および(1)式を用いて最小二乗法により、 $k_1 = 3.1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_2 = 1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (20°C)と求められた。この値は第3章でCT吸収の時間依存性で求めた値とまったく一致した。またこれらの値を基にして図5-7のStage-2の蛍光強度の時間依存性を計算したものを図5-9にの点線で示す。このように実験を行った全時間領域で計算値と実測値が極めてよく一致した。この結果は極めて遅い蛍光強度の回復が、上述のCTメカニズムによることを示すものである。このような極めて遅い蛍光強度の回復は、第3章で示したようにCT生成反応における小さい頻度因子($50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)によるものである。 $MV^{2+} (TPB^-)_2$ の単結晶において、 TPB^- の一つのフェニル基が平行に立体配座し MV^{2+} のピリジニウム環を挟み込むような配置でCT相互作用していることが報告されている¹⁸⁾。 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ でも $TFPB^-$ の3,5-ビス-(トリフルオロメチル)フェニル基とピリジニウム環が同様の配置をとることが予想されるが、CT錯体を形成するには $TFPB^-$ の立体的嵩高さのためそのようなface-to-face構造をとる確率が低いためと予想される。

5-5 まとめ

本章では、4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻ CT錯体で観測された発光について検討し、CT励起状態からのケイ光であることを明らかにした。この発光は、室温の溶媒中のイオン対CT錯体で観測された初めてのものである。

また、4章で明らかになった定常的・可逆的電荷分離反応と組み合わせることにより、CT発光強度を可逆に制御できることも明らかになった。これは今までに報告された例がなく、本研究が初めての例である。これまでのCT錯体では、ケイ光性のものはほとんどなく、また定常的・可逆的電荷分離が達成できるものがなかった。

本研究で4,4'-ピピリジニウムイオンの対イオンとしてTFPB⁻を用いることにより、定常的・可逆的電荷分離を利用して、フォトクロミズムおよびCT発光の制御に成功した。

この結果は、CT吸収帯光励起によるCT錯体の発光制御を明らかにしたことで、非常に意義が大きいものと考えられる。

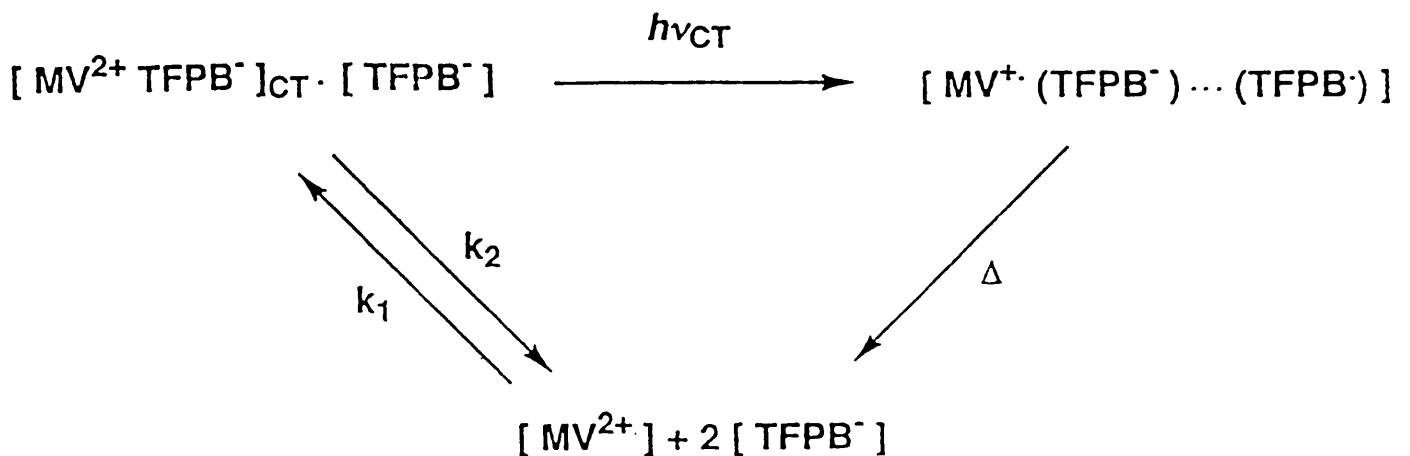


図5-10 溶液(DME)中におけるケイ光強度および色変化に対応した電子移動反応のスキーム

参考文献

- 1) 化学增刊 (48) 「電荷移動錯体」(上), 化学同人(1971).
- 2) T. Nagamura K. Sakai, Chem. Phys. Lett., 141, 553(1987).
- 3) A.T. Poulos, C.K. Kelley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 79, 55(1983).
- 4) J.P. Kuczynski, B.H. Milosavljevic, A.G. Lappin, J.K. Thomas, Chem. Phys. Lett., 104, 149(1984).
- 5) D.R. Prasad, M.Z. Hoffman, J. Phys. Chem., 88, 5660(1984)
- 6) M.Z. Hoffman, D.R. Prasad, G. Jones II, V. Malba, J. Am. Chem. Soc., 105, 6360(1983).
- 7) A. W-H. Mau, J. M. Overbeek, J. W. Loder, W. H. F. Sasse, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 82, 869(1986).
- 8) J.S. Brinen, J.G. Koren, H.D. Olmstead, R.C. Hirt, J. Phys. Chem., 69, 3791(1965).
- 9) S. Nagakura, J. Am. Chem. Soc., 80, 520(1958).
- 10) R. Foster, Organic Charge-Transfer Complex, (Academic Press, London, 1969) p.86.
- 11) J. Prochorow R. Siegoczynski, Chem. Phys. Lett., 3, 635(1969).
- 12) H. Masuhara, H. Tanabe, N. Mataga, Chem. Phys. Lett., 63, 273(1979).
- 13) T. Nagamura, T. Kurihara, T. Matsuo, J. Phys. Chem., 86, 1886(1982).
- 14) K. Sakai, S. Muta, T. Nagamura, J. Photochem. Photobiol., A:Chem., in press.
- 15) 酒井、牟田、長村, 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, 15, 47(1993).

- 16) K. Sakai, S. Muta, T. Nagamura, J. Photopolym. Sci. Technol., 5, 557(1992).
- 17) 酒井、牟田、長村, 静岡大学電子工学研究所研究報告 26, 97(1991).
- 18) G. I. Moody, R.K. Owusu, A.M.Z. Slawin, N. Spencer, J.F. Stoddart, J.D. Ronald and D.J. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 26, 890(1987).

6章 ポリマー系および累積膜系での光誘起エレクトロフォトクロミズム

6-1 序

近年、可逆な光化学反応を用いて光メモリ媒体を開発しようとする試みが行われている。この場合、フォトクロミズムを演ずるのは主に有機低分子化合物であるが、デバイス化のためにフォトクロミック分子の高分子化、薄膜化の研究も活発に行なわれている^{1)~4)}。

4,4'-ピピリジニウムイオンは、N,N'-位に様々な置換基を容易に導入することができ、高分子化あるいは単分子累積膜系に応用可能である。ポリマー系の利点としては、機械強度を必要とする均一薄膜の作成が容易にできる、ガラス状媒体あるいは試料作成が容易で、光反応を阻害しない、ガラス転移温度や極性の異なるポリマーを用いることにより、フォトクロミズムの発色、消色の速度などの制御が期待できる、などを挙げるができる。一方、単分子累積膜系は、水面上に形成した両親媒性化合物の単分子膜を基板上に積層する技術であり、分子設計によって膜厚および層間距離を制御できることから、機能性分子の薄膜化、配向制御法として注目されている。

本章では、前半では4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻CT錯体のポリマー化、後半では薄膜技術としてLB(Langmuir-Blodgett)膜化を図り⁵⁾、フォトクロミック反応におけるミクロ環境の及ぼす影響を検討した。

6-2 ポリマー系での光反応

高分子系にフォトクロミック分子を分散させる方法としては、

- ① 物理的分散方法：ポリマー系へのフォトクロミック分子の単純混合
- ② 化学的分散方法：高分子の主鎖あるいは側鎖に化学結合を介して混合

が考えられる。

物理的分散方法として、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ を用いて様々な高分子に分散を試みたが、 $MV^{2+} (TFPB^-)_2$ がポリマー表面に析出した不均一キャスト膜しか得られず、物理的分散は困難であった。

化学的分散方法として、主鎖にピオローゲン基を導入した高分子ピオローゲン (PV^{2+}) を作成し、高分子系フォトクロミズムの検討を行なった。本ポリマーは、キャスト膜形成が優れ、室温でゴム状の均一キャスト膜を形成する。また、さまざまな有機溶媒に易溶で、取扱い性に優れている^{6), 7)}。

図6-1に、 PV^{2+} の対イオンが $TFPB^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ のキャストフィルムの吸収スペクトルを示す。対イオンが $TFPB^-$ では、構成成分にない新しい吸収 ($\lambda > 365$ nmで extended tail) が観測された。この吸収帯は、溶液中では溶媒の極性に依存して極性の増加とともにブルーシフトした。これは、 PV^{2+} をアクセプター (電子受容体) に、 $TFPB^-$ をドナー (電子供与体) とするCT吸収である⁸⁾。対イオンが TPB^- 、 Br^- のときも同様にCT吸収が観測された。

次に、本ポリマーフィルムのCT吸収帯励起による吸収スペクトルの変化について検討した。光照射はCT錯体のCT吸収帯のみを⁹⁾光励起し、その構成成分に光が当たらないようにした。図6-2に $PV^{2+} - TFPB^-$ キャストフィルムの光照射前後の吸収スペクトルを示す。CT吸収帯励起により、4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの生成が確認された。表6-1に種々の対イオンをもつ PV^{2+} のフォトクロミズムの結果を示す。

表6-1 PV^{2+} のフォトクロミズム

	対イオン	色変化	
		(光照射前)	(光照射後)
PV^{2+}	Br^- TPB^- $TFPB^-$	変化なし	
		淡黄色	青色
		淡黄色	青色

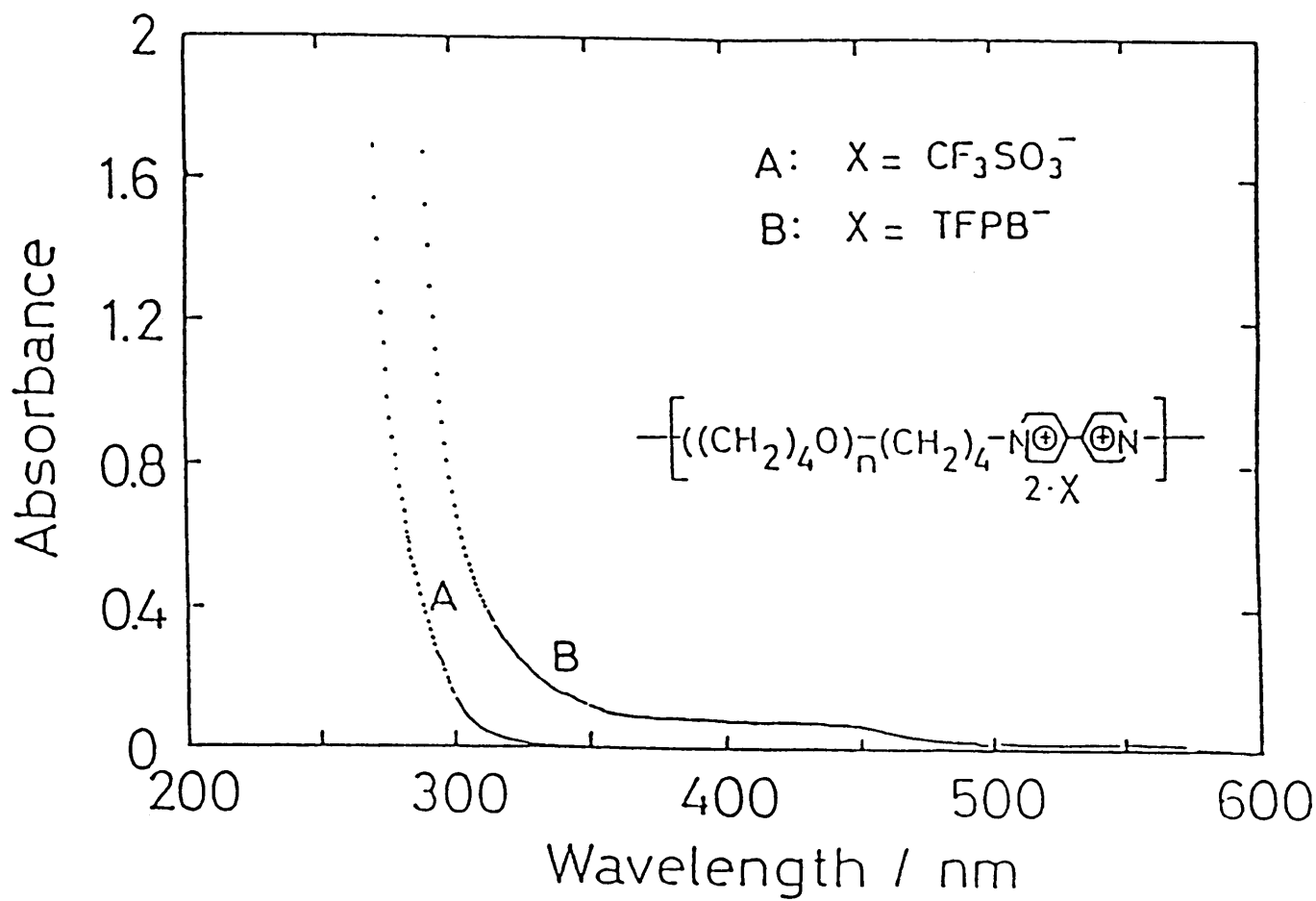


図 6 - 1 PV^{2+} キャストフィルムの吸収スペクトル
 A : $\text{PV}^{2+} - \text{CF}_3\text{SO}_3^-$
 B : $\text{PV}^{2+} - \text{TFPB}^-$

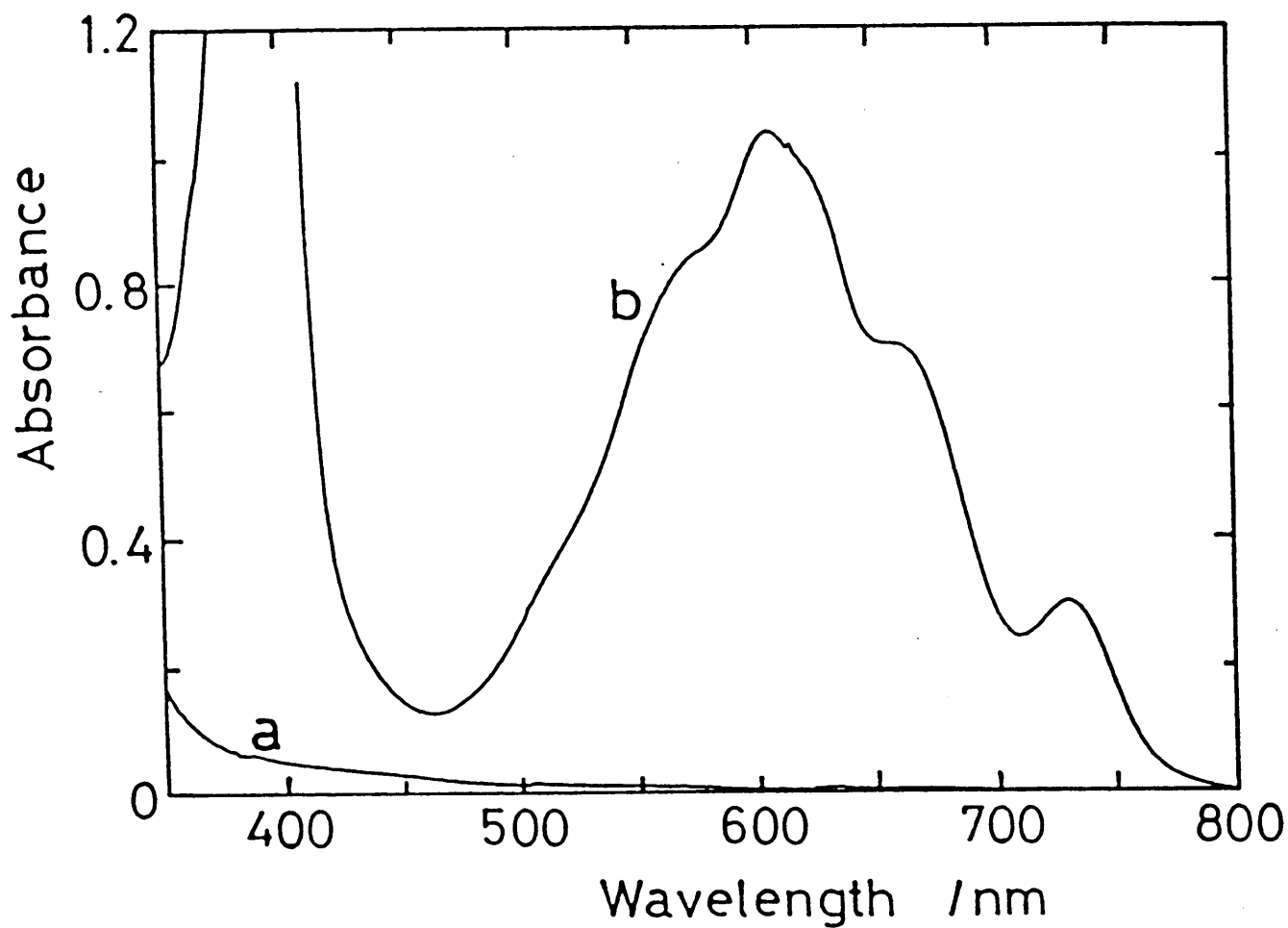
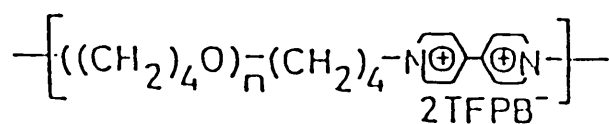


図 6 - 2 P V²⁺ - TFPB⁻ キャストフィルムの C T 吸収帯 (λ > 365 nm) 光励起前後の吸収スペクトル変化



各ポリマーのCT吸収帯励起では、4,4'-ビピリジニウムイオンの対イオンがTFPB⁻、またはサクリフィシャルドナー(TPB⁻)のとき色の変化が観測され、4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの生成が確認された。またMV²⁺塩の溶液中と同様にハライド塩では全く色変化は観測されなかった。おそらく電荷分離後の逆反応が速く、定常的にラジカルが存在しないためと思われる。本結果は、4章で得られたMV²⁺の結果に対応している。

PV²⁺-TFPB⁻のCT吸収帯励起による電子移動反応で生成した4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの特性吸収波長605 nmにおける吸光度の時間変化は、ほぼ指数関数的であるが、その速度定数は時間の経過とともに小さくなる傾向がみられた。MV²⁺

(TFPB⁻)₂で生成した4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオンの減衰は、溶液中あるいは微結晶中においては、1次の動力学に従ったが、高分子媒体中で1次反応からずれることは、フォトクロミック分子周囲の環境の分布を反映していると思われる。ポリマー系でも定常的・可逆的電荷分離が観測されたのはMV²⁺と同様、対イオンがTFPB⁻のときだけで、対イオンがサクリフィシャルドナーTPB⁻の場合は、光反応で生成したラジカルは系内に不可逆的に蓄積した。

ポリマー系では、他の系(溶液、微結晶系)とくらべて、生成したラジカルの寿命はさらに数十倍増大した。これはゴム状ポリマー中での微視的環境が、電荷分離種の逆電子移動反応に不利な配向あるいは距離をもたらすためと思われる。

図6-3に光着色反応、熱消色反応の繰り返しを示す。繰り返しサイクルは少なくとも20回以上可能で、繰り返しサイクル中吸収スペクトルはCT状態とラジカル状態に対応するのみで、ポリマーの劣化などは観測されなかった。このことから4,4'-ビピリジニウムイオン部位とTFPB⁻との間で、光誘起電子移動反応と熱的逆反応が起こっていることが示された。

長村らは、本ポリマーにおいて光反応で生成した4,4'-ビピリジニ

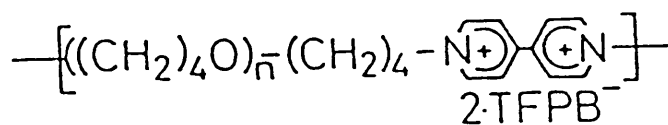
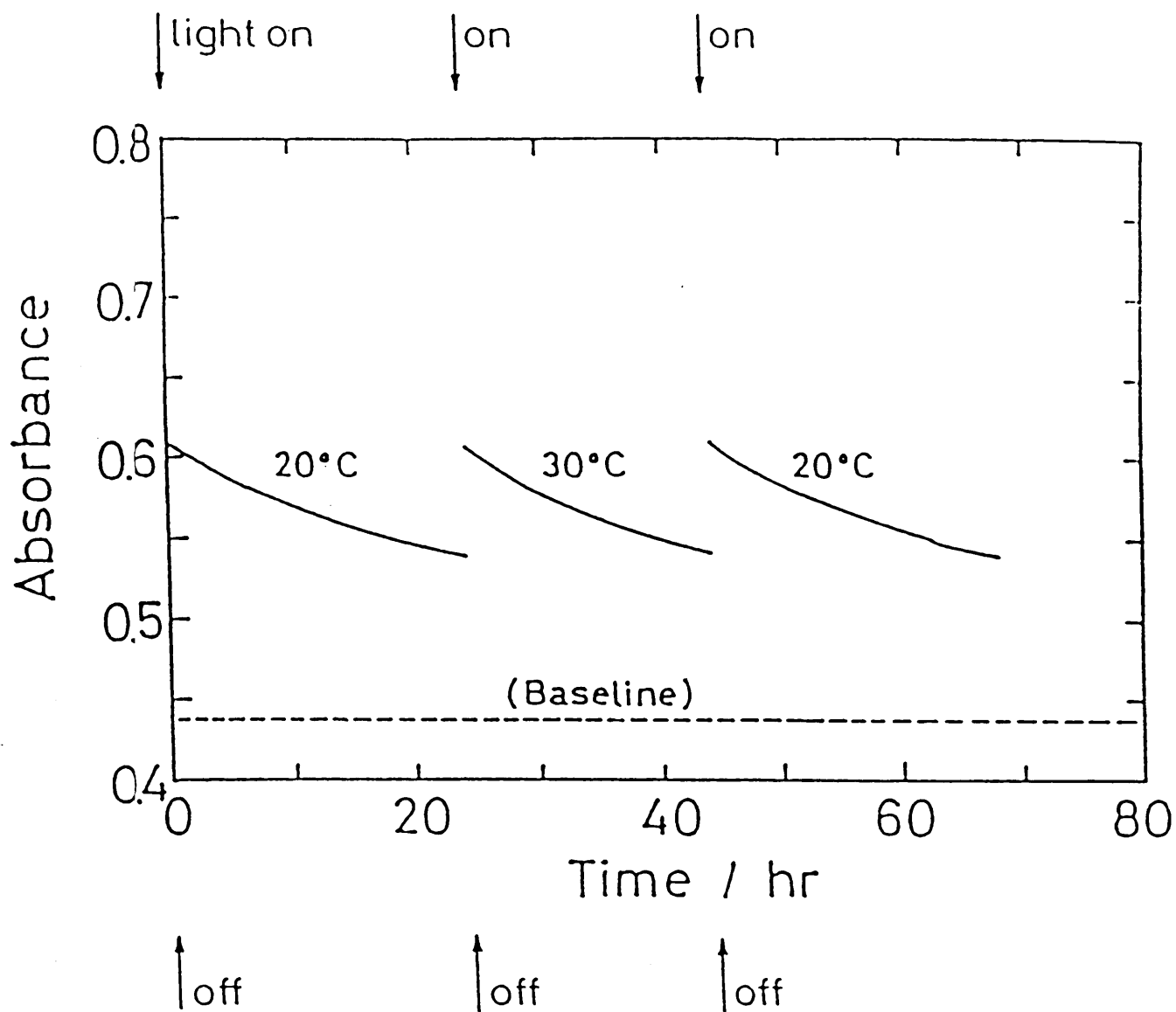


図 6 - 3 P V²⁺ - T F P B⁻ キャストフィルムでの光反応の
 繰り返し
 光反応により生成したラジカルの吸光度 (605 nm)
 の経時変化

ウムラジカルカチオンが 0°C 以下では全く減衰しないこと、光反応が超高速でおこることから、超高速光記録材料としての優位性を報告している^{7), 9)}。

6-3 4,4'-ピピリジニウム・TFPB⁻CT 錯体の単分子累積膜系の光反応

石英基板に累積採取した試料 (2 × 60) 層を減圧下、5-2-1 と同じ条件で光照射し、光反応を行なった。

図 6-4 に光反応後の吸収スペクトルを示す。図 6-5 に光反応前後の ESR スペクトルを示す。累積膜系では顕著な CT 吸収帯は観測できないが、各構成成分そのものに光があたらない条件で、4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの生成が確認された。これは、累積膜系で光誘起電荷分離状態が観測された初めての例である。

次に、生成したラジカルの減衰挙動について検討した。

図 6-6 にラジカルの特性吸収波長 605 nm で吸光度の時間変化を示す。ラジカルの減衰は微結晶系と同様一次の動力学に従った。その速度定数は 20°C で約 $6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で、寿命は 4.3 hr であった。

混合膜系ではアラキジン酸が系内に存在するが、光反応の繰り返しが可能であり、生成したラジカルの量もほとんど一定で、また分解物などによる吸収スペクトルの変化も観測されなかったことから、アラキジン酸が光反応の阻害因子としてあるいはサクリフィシャルドナーとして働くことはない結論された。また、累積膜系のラジカル減衰速度が微結晶系とほぼ同じであったことは、イオン対 CT 錯体の微視的環境が微結晶中とほぼ同様であることを示すものである。

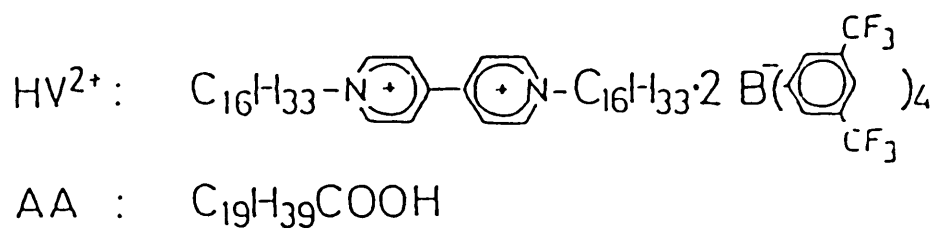
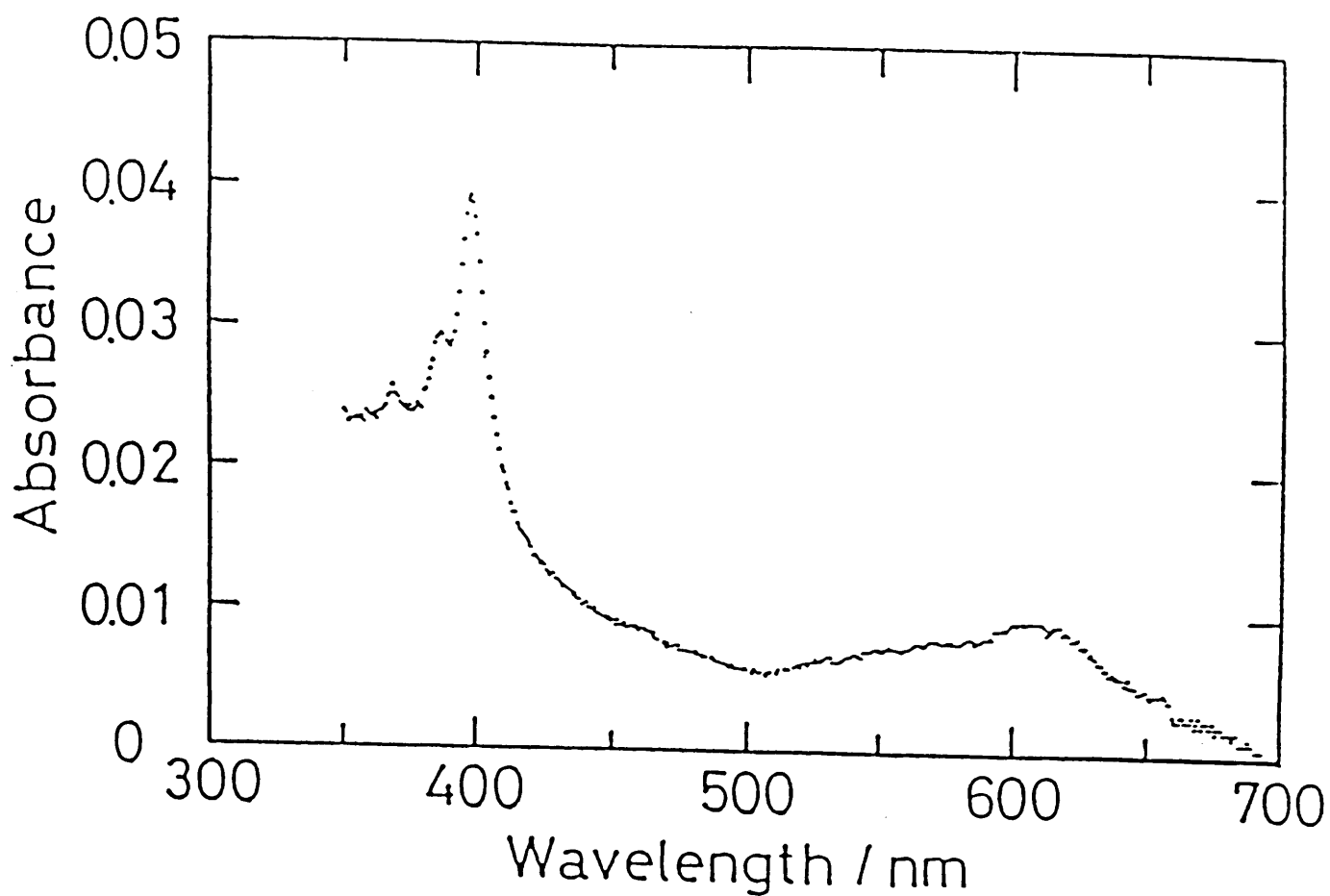


図 6 - 4 $HV^{2+} / AA (1 : 4)$ 混合系累積膜 (60 層) 系の
光反応生成物の吸収スペクトル

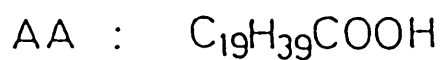
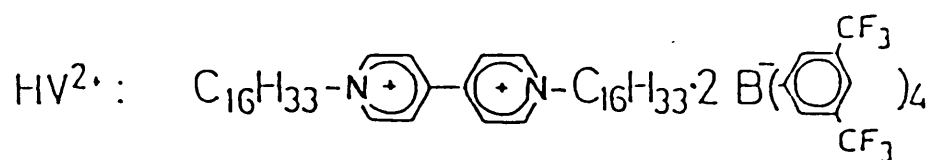
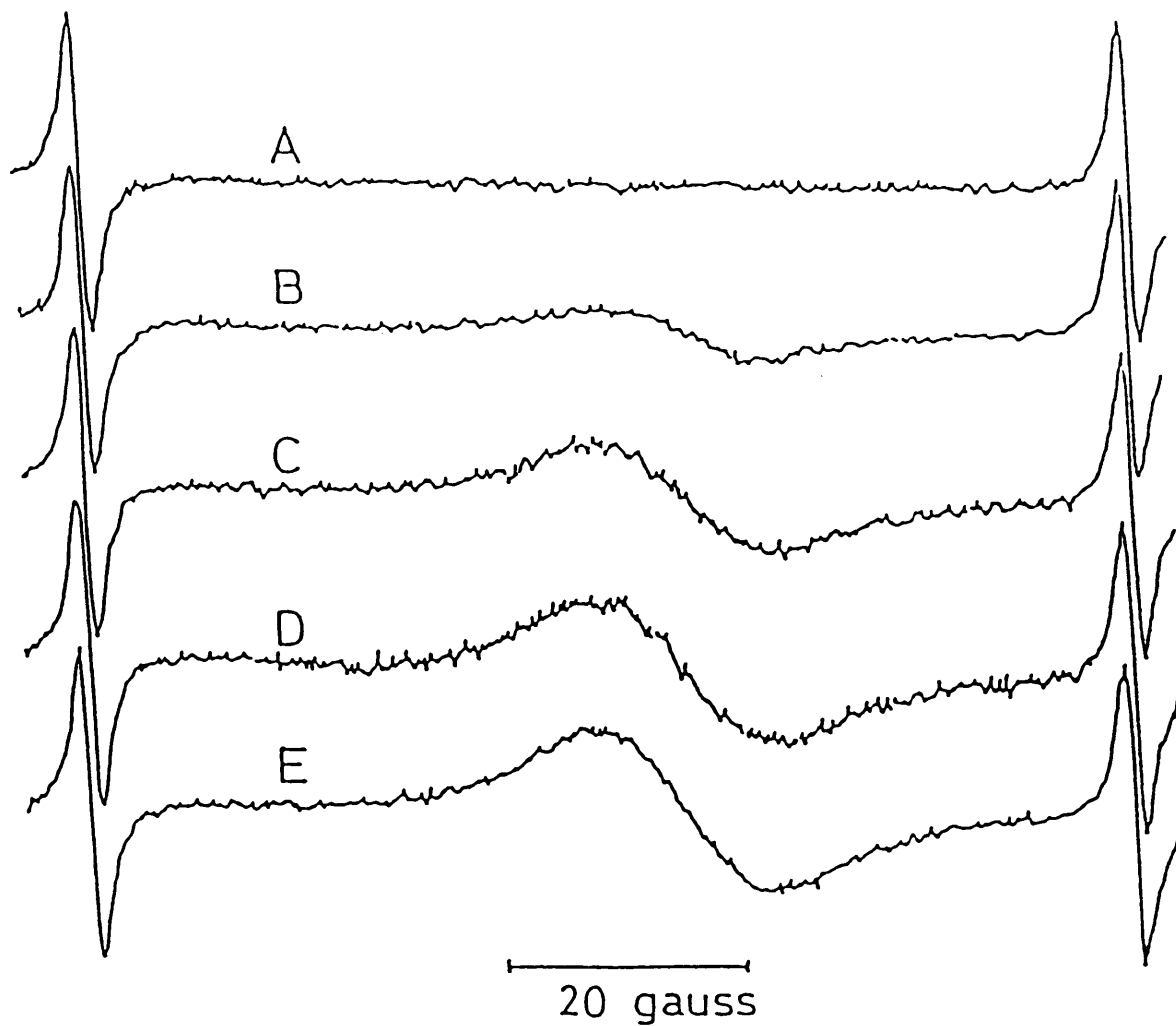


図 6 - 5

$\text{HV}^{2+} / \text{AA} (1 : 4)$ 混合系累積膜 (60 層) 系の
光反応生成物の ESR スペクトル

A : 光照射前、 B : 2 min 照射、 C : 8 min 照射
D : 12 min 照射、 E : 18 min 照射

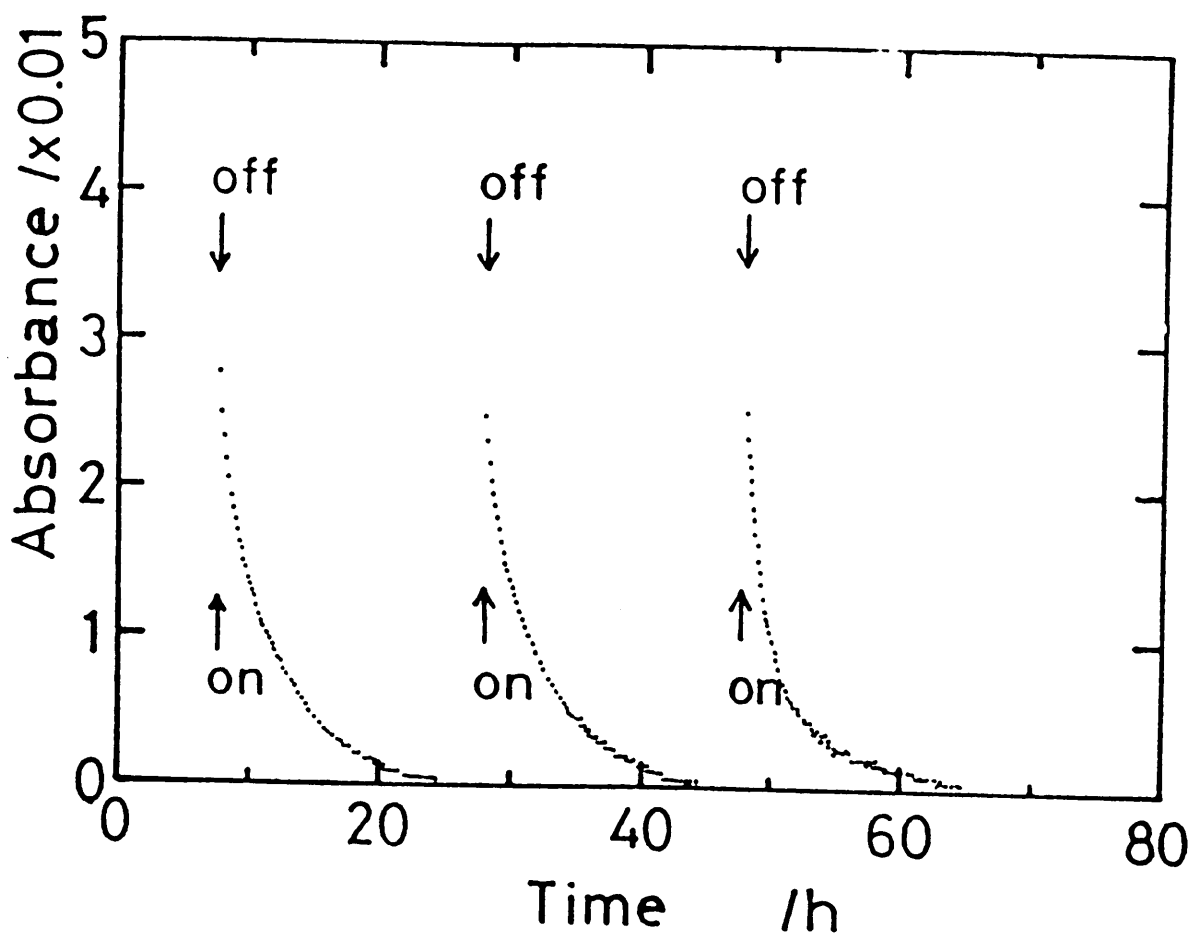


図 6 - 6 $HV^{2+} / AA (1 : 4)$ 混合系累積膜 (60 層) 系の光反応により生成したラジカルの吸光度の時間変化
 4,4'-ピピリジニウムラジカルカチオンの特性吸収
 605 nm でモニター

6 - 4 まとめ

前章までに得られた結果をもとにして、本章では4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻CT錯体を高分子、累積膜系に応用し、CT吸収帯光励起による反応を検討した。高分子系、累積膜系のいずれでも、有機溶液中あるいは微結晶中と同様に定常的・可逆的電荷分離が達成でき、それにともないフォトエレクトロクロミズムが観測された。様々な系でCT吸収励起による電子移動反応に基づく光機能発現が明らかになった意義は非常に大きいと考えられる。

4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻CT錯体の光反応は、その微視的環境に大きく支配されることが明らかになった。同じ温度で着色種(4,4'-ビピリジニウムラジカルカチオン)の減衰は、

溶液 > LB膜 ~ 微結晶 > ポリマー

の順で遅くなり(図6-7)、電荷分離前後のドナー、アクセプターの相対配置変化の程度および分子運動の度合を反映していると考えられる。

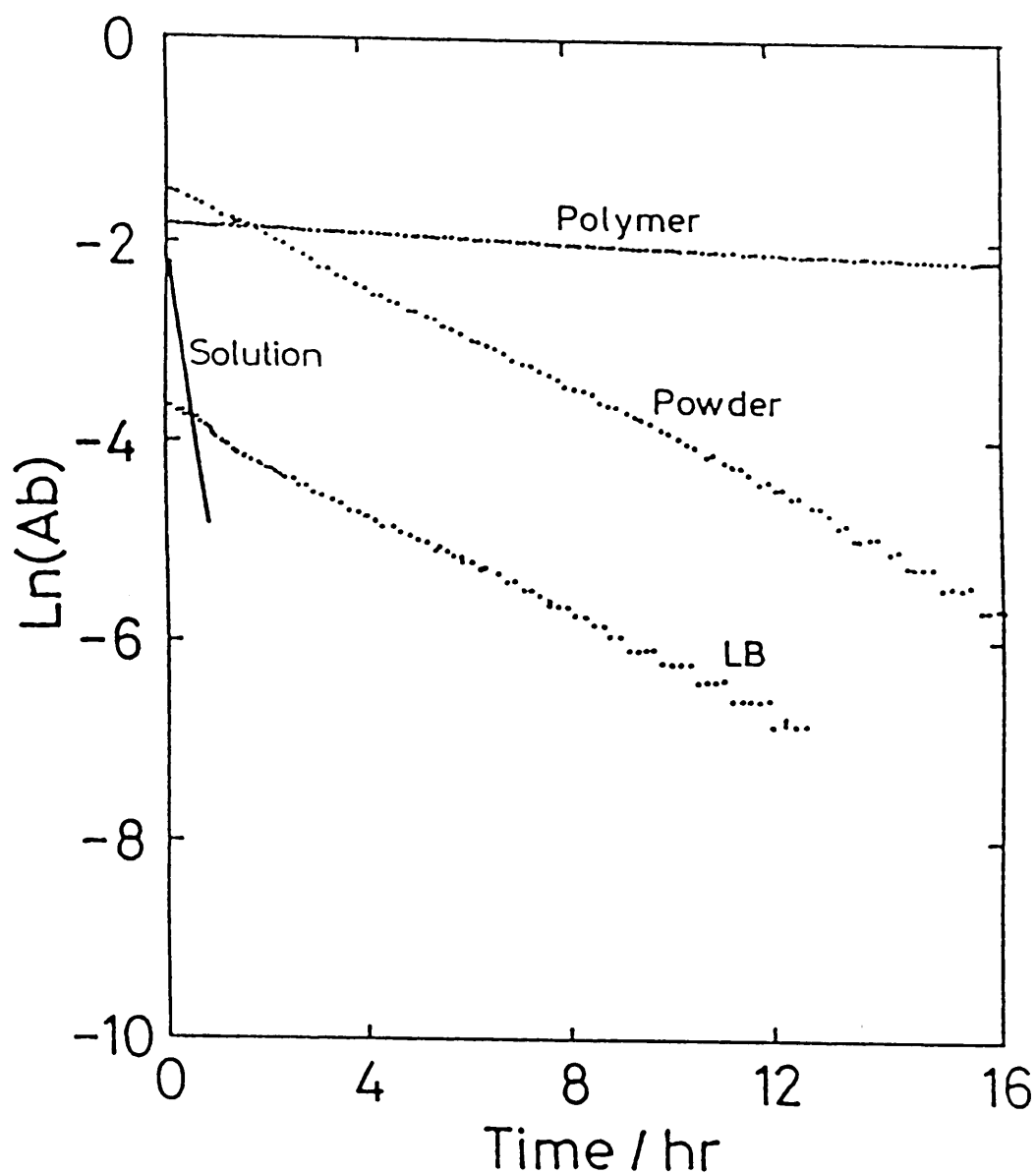


図 6 - 7 4,4'-ビピリジニウム・TFPB⁻ 塩の光照射により生成した電荷分離状態（青色）のマイクロ環境による制御（20°C 605 nmの吸光度の変化）
 Polymer : ゴム状ポリマーフィルム ($\tau_{1/e} = 45.6$ h)
 Powder : 微結晶 (4.0 h)
 LB : 単分子累積膜 (4.3 h)
 Solution : 有機溶媒 (DME) (26 min)

参考文献

- 1) G. Smets, *Adv. Polym. Sci.*, 50, 17(1983).
- 2) M. Kryszewski, Nadolski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 76, 351(1983).
- 3) C.B. Mcardle, H. Blair, A. Barraud, A. Ruaudel, *Thin Solid Films*, 99, 181(1983).
- 4) E. Ando, J. Miyazaki, K. Morimoto, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films*, 133, 21(1985).
- 5) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1848(1917).
- 6) S. Kohjiya, T. Hashimoto, S. Yamashita, M. Irie, *Chem. Lett.*, 1497(1985).
- 7) T. Nagamura, Y. Isoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20(1991).
- 8) T. Nagamura, S. Muta, *J. Photopolym. Soc. Technol.*, 4, 55(1991).
- 9) T. Nagamura, H. Sakaguchi, S. Muta, T. Ito, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 2762(1993).

第 7 章 結言

本研究では、可逆な光化学反応を用いて有機分子による機能発現をめざして検討した。

具体的には、電荷移動 (CT) 錯体の光誘起電子移動反応を用いて、有機分子の色変化と分子環境によるその制御を検討した。

その結果、以下の知見が得られた。

4,4'-ビピリジニウムイオンとテトラキス [3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート (TFPB⁻) イオンが相互作用し、構成成分より長波長側に特性吸収スペクトル ($\lambda_{max} = 475 \text{ nm}$) を示すことを見いだした。この吸収帯は、溶媒の極性が増加するにしたがい短波長にブルーシフトすること、温度低下にしたがって吸収が増加することから、4,4'-ビピリジニウムイオンをアクセプターに、TFPB⁻ をドナーとする電荷移動 (CT) 錯体の形成によることを明らかにした。吸光度法から、溶液中では 1 : 1 の組成比で錯体形成をしていることがわかった。またその電荷移動相互作用に極めて時間がかかり、約 70 時間で平衡に達したドナー、アクセプターの錯体形成と解離の化学反応速度式で CT 吸収の時間依存性が説明できた。速度定数に関する Arrhenius の式から、極めて小さい値の頻度因子 ($50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) が見積られ、TFPB⁻ の bulky で込み入った構造のために CT 錯体の分子配置をとる確率が非常に小さいが示唆された。

(3 章)

次に、有機溶液状態および微結晶状態での CT 吸収帯光励起による電荷分離反応を検討した。TFPB⁻ 塩では定常的・可逆的電荷分離反応がおこることを明らかにした。一方通常のとトラフェニルボレートアニオン (TPB⁻) 塩では、TPB⁻ が酸化後分解するため不可逆反応がおこった。定常的・可逆的電荷分離反応に伴ない、4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの生成・消滅による色変化 (フォトクロミズム) が観測された。色変化は、光着色・熱消色反応によることが判明した。溶液中、微結晶状態のいずれも少なくとも

も 20 回以上の繰り返し安定性があった。このフォトクロミズムは、従来のフォトクロミック分子が結合状態の変化によっていたのに対し、電子移動による新しいタイプのもので、“光誘起エレクトロクロミズム”と呼べるものである。光による着色反応は、CT 錯体のドナー、アクセプター間の光電子移動によるので、ピコ (10^{-12}) 秒オーダー以下でおこると考えられる。熱消色反応は、溶液状態に比べて微結晶状態でその反応速度が約 $1/10$ に低下し、“分子運動”に影響されることが示された。本系は、光化学反応の 1 つである電子移動反応を用いて、定常的・可逆的色変化が実現できることを示した初めての例であり、基礎化学ばかりでなく光記録材料への応用などの面でも極めて意義が大きいと考えられる。 (4 章)

次に、CT 励起後の輻射過程について検討した。4,4'-ビビリジニウム・TFPB⁻ CT 錯体では、構成成分が非ケイ光性であるにもかかわらず、ケイ光が観測された。このケイ光は不純物によるものではないこと、電荷移動吸収帯とほぼ mirror - image であること、電荷移動吸収スペクトルの温度依存性や経時変化挙動と一致することから、CT 錯体の励起状態からのケイ光であることを明らかにした。これは、室温溶液中のイオン対 CT 錯体で得られた初めてのケイ光である。CT 励起による定常的・可逆的電荷分離反応によって、その強度が制御できることも明らかにした。 (5 章)

さらに高分子薄膜や単分子累積膜 (LB 膜) において、光誘起エレクトロクロミズムを検討した。4,4'-ビビリジニウム・TFPB⁻ CT 錯体を含むポリマー系および単分子累積膜系を構成した。いずれの状態でも、4,4'-ビビリジニウム・TFPB⁻ CT 錯体からの定常的・可逆的電荷分離反応が可能であった。熱消色反応定数は、

溶液 > 微結晶 ~ LB 膜 > ポリマー

で小さくなり、微視的環境に大きく依存することが明らかになった。

本研究で得られた光誘起エレクトロクロミズムは、光誘起電子移動反応と熱的逆反応により電子移動のみでおこる新しい色変化およびケイ光強度変化現象として、新しいフォトンモード書き込み有機

光メモリーなどへの応用の可能性が考えられる。有機光メモリー材料では、その耐久性、非破壊読みだしなどが問題になっている。4, 4'-ビビリジニウムビビリジニウムイオンは、置換基導入により様々な形態で用いることが可能であり、このような問題点も化合物および分子システムの制御と工夫により近い将来解決されるものと期待される。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜りました静岡大学電子工学研究所長村利彦教授に深く感謝致します。審査の労をとっていただき種々の有益なご討論をいただきました、静岡大学工学部稲垣訓宏教授、松島良華教授、静岡大学電子工学研究所畑中義式教授に深く感謝申し上げます。

同時に、筆者に研究の機会を与えていただいた東陶機器株式会社技術研究所主席技術主幹山本良則氏、材料技術研究所中島康紀氏に対して謝意を表します。