

イオン対酸化還元化合物の光誘起電子移動反応によるラジカル生成と電荷共鳴相互作用

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2011-10-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 川井, 秀記 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3124905">https://doi.org/10.11501/3124905</a>

電子科学研究科

GD

K

0002513646

R

146

静岡大学附属図書館

静岡大学博士論文

イオン対酸化還元化合物の光誘起電子移動反応  
によるラジカル生成と電荷共鳴相互作用



1997年1月

大学院電子科学研究科  
電子材料科学専攻

川井秀記

## 論文要旨

イオン対電荷移動錯体は，ドナーとアクセプターが近接して存在し，クーロン相互作用に加えて face-to-face で電荷移動(CT)相互作用している．その結果，いずれのイオンにもない新しい吸収を与え，錯体を構成するイオンにはない物性を生じる．この CT 相互作用は，イオンの酸化還元電位に依存するため，対イオンを変えることにより光反応および逆反応を容易に制御できる．そして，基底状態においては部分的に，光励起状態では完全に電子移動するため，通常的光誘起電子移動反応にくらべて格段に速く，それに基づく種々の線形および非線形光学応答が期待されている．

本論文は，そのようなイオン対電荷移動錯体の一つであるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の光誘起電子移動反応とそれにより生成する比較的安定なラジカルの特異的な電子的相互作用について，錯体の構成成分の化学構造や溶媒等の環境を変えてその挙動を検討した．また，この光誘起電子移動と特異的な電子的相互作用の動力学や安定性等の支配因子についても検討を行った．

第 1 章では，これまでに報告されている光誘起電子移動過程について，いくつかの例を挙げ，電荷移動錯体系の特徴について述べている．そして，本研究の意義と目的を示した．

第 2 章では，本研究で用いた化合物について述べている．

第 3 章では，スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の CT 相互作用について検討を行った．比較的極性溶媒中では，スチリルピリジニウムカチオンとテトラフェニルボレートアニオンとの間で，その構成成分にはない長波長域に特性吸収スペクトルを生じた．これは，CT 相互作用による CT 吸収ということがわかった．また，生じた CT 吸収帯励起により，大きなストークスシフトを示す蛍光が生じた．

第 4 章では，CT 吸収帯励起による光誘起電子移動反応とそれに基づく特異的な相互作用について述べている．ニトロ基を有するスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は，光誘起電子移動反応により安定なスチリルピリジニルラジカルを生成し，可視域に特性吸収を与えた．この光生成ラジカルの安定性は，強い電子吸引性置換基により不対電子が非局在化されるためである．

また，光反応で生成した中性スチリルピリジニルラジカルとスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用によるダイマーラジカルカチオンが生成し，近赤外域に特異的な電荷共鳴吸収帯(CR バンド)が定常状態で観測された．CR バンドが，室温溶液中で定常的に観測されたのは，本研究が初めてである．また，

このダイマーラジカルカチオンの安定化エネルギーは、これまでに報告された縮環芳香族化合物に比べて非常に大きいものであった。本研究におけるダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、電子受容性のスチリルピリジニウムカチオンと電子供与性である中性ラジカルの電子的相互作用を助けるような長く平面的な構造によると考えられる。

第 5 章では、これまでに述べた光誘起電子移動によるスチリルピリジニルラジカル及びそのダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程のダイナミクスについて、フェムト秒レーザーフラッシュホトリシス法を用いて検討した。観測系の時間分解能である 1 ピコ秒以下でドナーであるテトラフェニルボレートからアクセプターであるスチリルピリジニウムへの光誘起電子移動が生じ、スチリルピリジニルラジカルが生成した。この系における非常に速い光応答は、CT 吸収帯励起によって達せられたものであり、励起状態において直ちに電荷分離種を生成することを示している。

また、CR バンドがスチリルピリジニルラジカルの生成速度と同じように観測系の時間分解能で生成した。5 mM までの広い濃度範囲において、光励起前のスチリルピリジニウムの吸収スペクトルは変化せず、分子間相互作用はなかった。この結果は、スチリルピリジニウムとその一電子還元体の電子的相互作用が、光誘起電子移動反応後ただちに拡散過程によらずに起こることを強く示唆している。

過渡吸収の減衰過程は、モノマーラジカル、ダイマーラジカルカチオンともに、逆電子移動によるものであった。ダイマーラジカルカチオンは、近赤外域の CR バンドだけでなく可視域にも局所励起吸収帯を生じ、そのため可視域の減衰曲線は二成分から成り立っていた。その速い成分と近赤外域の CR バンドの寿命が一致した。スチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの逆電子移動速度の違いは、Marcus 理論によって説明された。

第 6 章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果の意義と展望について述べている。

## 目 次

第1章 緒言	1
1.1 序	1
1.2 分子組織系の光誘起電子移動反応	2
1.3 本研究の目的と論文の構成	5
参考文献	8
第2章 使用した試料および合成法	10
2.1 序	10
2.2 使用した化合物とその合成法	11
2.3 分子軌道計算による最適化分子構造	15
参考文献	17
第3章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の イオン対電荷移動相互作用	18
3.1 序	18
3.2 電荷移動(CT)吸収スペクトル	21
3.3 電荷移動(CT)蛍光スペクトル	26
3.4 まとめ	31
参考文献	32

## 第4章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の

CT 吸収帯励起による光誘起電子移動反応	33
4.1 序	33
4.2 測定条件	35
4.3 スチリルピリジニウム塩の光誘起電子移動反応	36
(a) 吸収スペクトル変化	36
(b) 溶媒依存性	40
(c) 電子スピン共鳴(ESR)スペクトル変化	42
(d) 酸素の効果	42
(e) 濃度依存性	42
(f) 光照射時間依存性	46
4.4 光誘起電子移動反応によるダイマーラジカルカチオンの生成	48
4.5 電荷分離後の変化	54
4.6 まとめ	58
参考文献	60

## 第5章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の

光誘起電子移動反応のダイナミクス	62
5.1 序	62
5.2 フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスの光学系	63
5.3 $NS^+TPB^-$ の過渡吸収スペクトル変化	65
(a) 可視域の過渡吸収スペクトル変化	65
(b) 近赤外域の過渡吸収スペクトル変化	65

5.4 MOPACによるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の 分子構造最適化 . . . . .	72
5.5 可視及び近赤外域の過渡吸収減衰過程 . . . . .	75
5.6 逆電子移動速度定数の自由エネルギー変化依存性 . . . . .	77
5.7 DCS <sup>+</sup> TPB <sup>-</sup> の過渡吸収スペクトル変化 . . . . .	80
(a) 可視域の過渡吸収スペクトル変化 . . . . .	80
(b) 近赤外域の過渡吸収スペクトル変化 . . . . .	80
5.8 まとめ . . . . .	86
参考文献 . . . . .	88
第6章 結言 . . . . .	89
謝辞 . . . . .	93
論文目録 . . . . .	94

# 第1章 緒言

## 1.1 序

高度情報化社会の進展に伴い、膨大な情報を迅速に処理・伝送し、高密度に記録するということが望まれている。現在の光情報処理システムは、ほとんどが無機化合物に頼っているが、有機化合物はそれ自身に光あるいは電子応答特性が備わっており、化学構造あるいは置換基により容易にそれらの設計や分子制御ができる。さらに分子をある秩序で集めて超分子を構成することで、単体では不可能な物性や高度な機能の発現もでき、環境による物性制御も可能であることから、将来的には大きな寄与をするものと期待されている。なかでも電子が非局在化した $\pi$ 電子系を持つ種々の色素や酸化還元化合物及びそれらの組織系は、遷移エネルギーが小さいため可視光などにより高速かつ容易に電子状態が変化することから、超高速光応答性など新しい機能を発揮できる次世代のエレクトロニクスやフォトニクス材料の有力候補として注目されている。

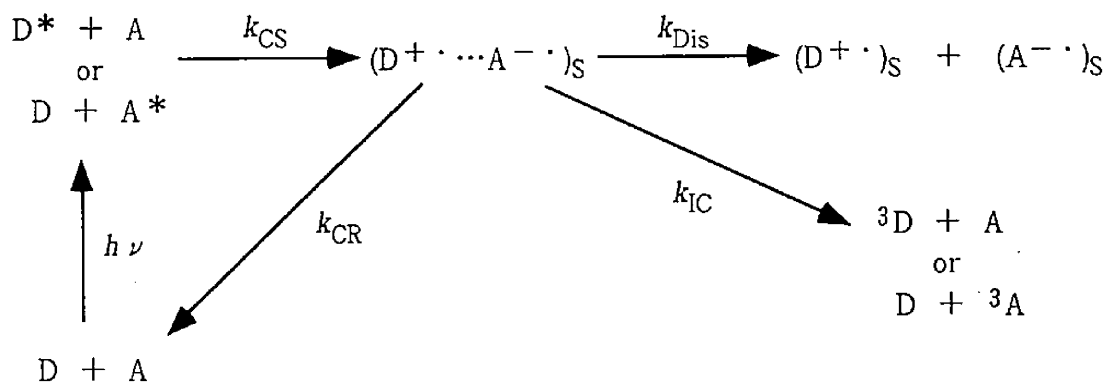
最近、ピコ秒フェムト秒レーザーの発展がめざましい。このような極短パルスレーザーを励起光源として用いることにより、分子あるいは分子集合体における超高速の現象の測定が可能になり、光誘起電子移動反応など種々の反応のメカニズムが明らかになりつつある<sup>1)</sup>。また、光合成反応中心や光合成細菌の光合成初期過程など生体系における電子移動反応の研究において、電子伝達系の構造が次々と明らかにされ、自然界の極めて精巧な分子組織系の光機能が少しずつ解明されている<sup>2-4)</sup>。このように分子組織系の光誘起電子移動反応の研究は、超高速現象の解明だけでなく、それを用いた光制御による超高速・高密度の光記録や光演算素子への応用が期待されている。



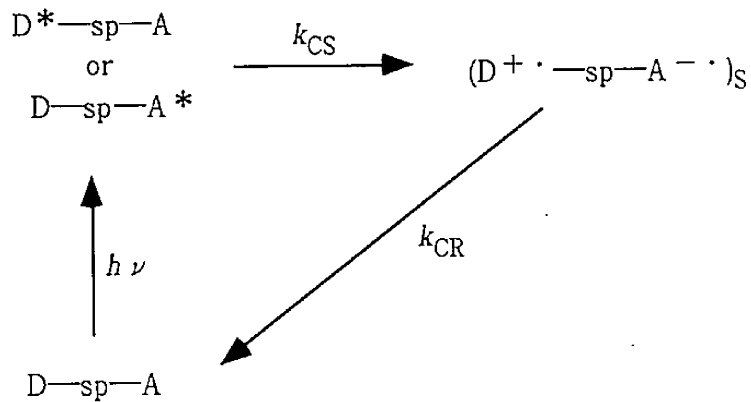
## 1.2 分子組織系の光誘起電子移動反応

光誘起電子移動は、電子供与性分子(D)と電子受容性分子(A)が適当な距離にあるとき、光照射により起きる<sup>5)</sup>。この過程は光誘起酸化還元反応ともいわれ、多くの有機、無機化合物の光化学反応の初期過程、あるいは光合成初期過程において重要な役割を果たしている。

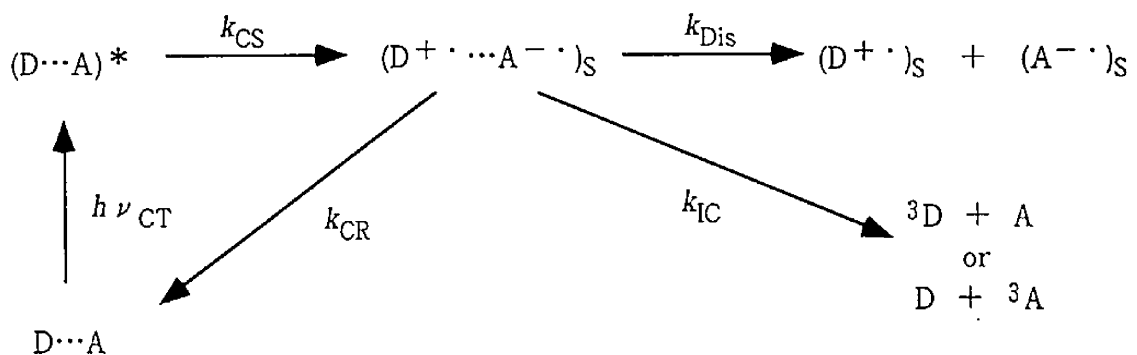
均一溶液中では、励起状態の分子と基底状態の分子との拡散衝突により電荷分離(Charge Separation; CS)が生じる。これよりラジカルイオン対(Radical Ion Pair; RIP)が $k_{CS}$ の速度定数で生成し、ここから自由なイオンに解離(Dissociation; Dis)する過程、電荷再結合(Charge Recombination; CR)によって基底状態に戻る反応、項間交差(Intersystem Crossing; IC)により励起三重項状態を生成する過程、が競争的に起こる。このスキームで添字 s は、イオン対やイオンが溶媒和されていることを示す。この種の反応では、正及び逆反応の自由エネルギー変化の他に、濃度、溶媒の極性、粘度などにより各過程が影響する<sup>6), 7)</sup>。



また、D と A を適当なスペーサ分子(sp)で化学結合によって結合させると、距離や配向が制御でき<sup>8)</sup>、光合成中心モデルとしても研究されている。



分子組織化の一つの手段として、電子供与性の大きな分子(D)と電子受容性の高い分子(A)が<sup>8)</sup>、基底状態において弱い電子的相互作用により形成する電荷移動 (Charge Transfer; CT) 錯体がある。この錯体は構成する成分とは異なった CT 吸収帯を生じる。そして、この CT 錯体を励起すると電子移動が生じ、可逆的な電荷分離が起きることが<sup>8)</sup>、フラッシュフォトリシスなどにより確認されている<sup>9)</sup>。



この電荷移動錯体では、ドナー(D)とアクセプター(A)の組み合わせにより、様々な化合物が構築できるという利点を有している。また、CT相互作用による吸収帯(CT吸収帯)は、通常可視域に生じるため増感剤を用いなくともCT吸収帯励起により、完全な電荷分離を起こすことができる。また、拡散衝突による電子移動とは異なり、基底状態においてすでにDからAへ電子の一部が移った状態であるので、光励起により分子の拡散によらず超高速で電子の移動が起こるといふことも特徴的である。

さらに、イオン対電荷移動錯体(Ion Pair Charge Transfer; CT)錯体は、溶媒の極性や各イオンの立体構造などにより、solvent-separated, solvent-shared, contact, penetrated など様々な ion-pair が形成され得る<sup>10)</sup>。また、電荷移動相互作用がイオン対の酸化還元電位に依存するため、対イオンを変えることにより光反応及び逆反応を容易に制御できるという利点を有している。

長村らは、この IPCT 錯体である 4,4'-ビピリジニウムイオンのテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート塩を用いて、光誘起電子移動と熱的逆反応による新規なフォトクロミズム(光誘起エレクトロクロミズム)を報告している<sup>11-22)</sup>。また、IPCT 励起による 1 ps 以下という超高速の色変化が、フェムト秒レーザーにより観測され<sup>22)</sup>、この電荷分離種の寿命は、対イオン、微視的環境(有機溶液、ポリマーフィルム、単分子累積膜)、温度などを変えることによって、1.9 ps から無限大までと非常に長い時間域におよんで制御できることも報告している<sup>16), 17), 22)</sup>。

このように、CT 錯体は他の錯体にはない多くの特性を有しており、光誘起電子移動という学術的な興味だけでなく、新規な光機能素子への応用の可能性を持っている。

### 1.3 本研究の目的と論文の構成

前節で述べたように、CT 錯体が光励起によって電子移動を起こし、ラジカルを生成することはすでに知られている。本来、ラジカルの不対電子は分子中で局在化していれば反応性が高く、カップリングや引き抜き反応など種々の反応を引き起こし、ほとんどは極低温以外では短寿命中間体としてしか存在しない。しかし、大きな  $\pi$  電子系を有する化合物で不対電子密度が非局在化すると、ラジカルは安定化され、適度な反応性と特異な物性を示すようになる。また光誘起電子移動反応は、一電子の移動でありラジカルが生成するので、逆反応あるいはラジカル自身の反応を制御できれば新しい光・電子機能が期待できる。

この  $\pi$  電子系を持つ酸化還元化合物であるスチリルピリジニウム誘導体は、ピリジニウム部だけでなく、パラ位にも電子吸引性の置換基を持つため、 $\pi$  電子が非局在化しやすい。そのため、電子移動後生成するラジカルは安定であり、新しい光機能性材料の候補として考えられる。

本研究は、スチリルピリジニウム誘導体と対アニオンであるテトラフェニルボレートとの間で形成されるイオン対電荷移動(Ion Pair Charge Transfer; IPCT) 錯体の光誘起電子移動により生成する比較的安定なラジカルの物性制御の新しい可能性を示した。そして、この光生成ラジカルの特異的な電子的相互作用による近赤外域の吸収や屈折率変化に基づく新規光機能素子に関する基礎的な知見を得ることを目的として、錯体の構成成分の化学構造や溶媒等の環境を変えて検討した。また、この光誘起電子移動と特異的な電子的相互作用の動力学や安定性等の支配因子についても検討を行った。

本論文は全 6 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について述べる。

第 3 章では、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の CT 相互作用について検討した。比較的低極性溶媒中では、スチリルピリジニウムカチオンとテトラフェニルボレートアニオンとの間で、その構成成分にはない新しい CT 吸収帯を有する IPCT 錯体が形成されることがわかった。また、この新しい CT 吸収帯励起による CT 蛍光が観測された。

第 4 章では、IPCT 吸収帯励起による光誘起電子移動反応とそれに基づく特異的な相互作用について述べる。ニトロスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、光誘起電子移動反応により安定なスチリルピリジニルラジカルを生成し、スチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用によりダイマーラジカルカチオンが形成された。このダイマーラジカルカチオンによる電荷共鳴吸収帯(Charge Resonance band; CR バンド)が、室温の有機溶液中、定常状態で初めて観測された。このラジカルとダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、スチリルピリジニウムカチオンの化学構造に大きく寄与していることが示された。

第 5 章では、この光誘起電子移動によるスチリルピリジニルラジカル及びそのダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程のダイナミクスについて、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシス法を用いて検討を行った。ラジカル及びダイマーラジカルカチオンが、観測系の時間分解能に相当する 1 ps 以内で生じた。そして、逆電子移動によりラジカルとダイマーラジカルカチオンが減衰したが、後者の方がより速い減衰を示した。その逆電子移動速度の違いは、Marcus 理論によって説明された。

第 6 章では、これらの結果をまとめ、本研究で得られた成果の意義と展望について述べる。

## 参考文献

- 1) 秋元誠志, 高橋聡, 木下勝之, 渡辺元之, 小石結, 山崎巖, *レーザー研究*, 24, 609 (1996).
- 2) K. Shimada, I. Yamazaki, N. Tamai and M. Mimuro, *Biochem. Biophys. Acta.*, 1016, 266 (1990).
- 3) W. Kuhlbrandt, *Nature*, 374, 497 (1995).
- 4) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature*, 374, 517 (1995).
- 5) 又賀昇ほか, *季刊化学総説 2, 有機電子移動プロセス* (日本化学会編), p. 2, 学会出版センター (1988).
- 6) D. Rehm and A. Weller, *Ber. Bunsenges Phys Chem.*, 73, 834 (1969).
- 7) N. Mataga, Y. Kanda, T. Asahi, H. Miyasaka, T. Okada and T. Kakitani, *Chem. Phys.*, 127, 249 (1988) など
- 8) N. Mataga, S. Nishikawa, T. Asahi and T. Okada, *J. Phys. Chem.*, 94, 1443 (1990) など
- 9) 坪村宏ほか, *化学増刊 (48) 電荷移動錯体*, 化学同人 (1971).
- 10) G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 731 (1992).
- 11) T. Nagamura and K. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 810 (1986).
- 12) T. Nagamura and K. Sakai, *Chem. Phys. Lett.*, 141, 533 (1987).
- 13) T. Nagamura and K. Sakai, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92, 707 (1988).
- 14) T. Nagamura and K. Sakai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 84, 3529 (1988).
- 15) T. Nagamura and Y. Isoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 72 (1991).

- 16) T. Nagamura, *Polym. Int.*, 27, 125 (1992).
- 17) T. Nagamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 224, 75 (1993).
- 18) T. Nagamura, H. Sakaguchi, S. Muta and T. Ito, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 2762 (1993).
- 19) T. Nagamura, H. Sakaguchi, T. Ito and S. Muta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 247, 39 (1994).
- 20) K. Sakai, S. Muta and T. Nagamura, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 87, 151 (1995).
- 21) T. Nagamura, S. Muta and K. Shiratori, *Chem. Phys. Lett.*, 238, 353 (1995).
- 22) T. Nagamura, H. Sakaguchi and S. Muta, *Proc. SPIE*, 2514, 241 (1995).



## 第2章 使用した試料および合成法

### 2.1 序

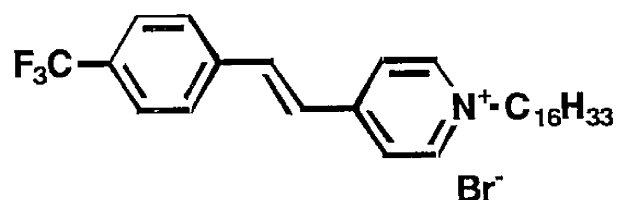
パラ位に電子吸引性の置換基を持つスチリルピリジニウムイオンは、電子受容性の高い分子であり、多くの電子供与性の中性の有機分子、あるいは有機、無機イオンと電荷移動相互作用することが知られている<sup>1)</sup>。

本研究では、そのような種々のスチリルピリジニウムイオン(SP<sup>+</sup>)を合成し、対アニオンとして電子供与性のテトラフェニルボレート(TPB<sup>-</sup>)を用いた。このTPB<sup>-</sup>は、一電子酸化後に分解することが知られている(サクリフィシャルドナー)<sup>2)</sup>。

本章では、本研究で用いた化合物について述べる。

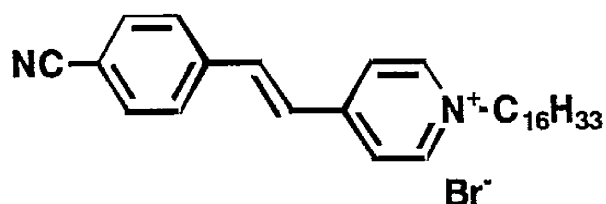
## 2.2 使用した化合物とその合成法

1-ヘキサデシル-4-(4-トリフルオロメチルスチリル)ピリジニウムブロマイド  
(略称 FS<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>)



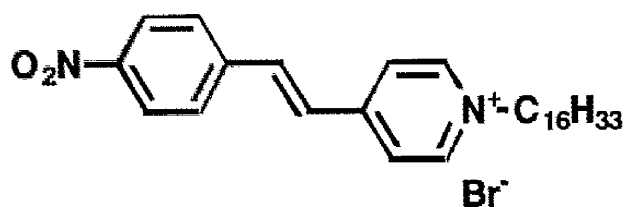
磯田氏が合成したものをを用いた。

1-ヘキサデシル-4-(4-シアノスチリル)ピリジニウムブロマイド  
(略称 CS<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>)



坂口氏が合成したものをを用いた。

1-ヘキサデシル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウムブロマイド  
(略称 NS<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>)



以下の経路に従って合成を行った。

・4-ニトロスチリルピリジンの合成

4-ニトロベンズアルデヒドに 4-ピコリンと無水酢酸を加え、窒素気流下 100 °C で 3 時間加熱した。シリカゲルカラム(展開溶媒：クロロホルム)により単離し、ベンゼンにより再結晶を行った。

・<sup>1</sup>H-NMR (89.45 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 7.14 (2 H, d, *J* = 16.2 Hz; Py-CH=CH-)

δ 7.38 (2 H, d, *J* = 16.3 Hz; Py-CH=CH-)

δ 7.40 (2 H, d, *J* = 6.3 Hz; Py-H<sub>β</sub>)

δ 7.68 (2 H, d, *J* = 8.8 Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H<sub>β</sub>)

δ 8.26 (2 H, d, *J* = 8.8 Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H<sub>α</sub>)

δ 8.64 (2 H, d, *J* = 6.2 Hz; Py-H<sub>α</sub>)

・1-ヘキサデシル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウムブロマイドの合成

合成した 4-ニトロスチリルピリジンに、n-ヘキサデシルブロマイドを過剰に入れ、窒素雰囲気下 120 °C で 2 時間加熱を行った。生成した沈殿物をヘキサンで洗浄し、吸引濾過して黄色結晶を得た。

・<sup>1</sup>H-NMR (89.45 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

δ 0.87 (3 H, t, *J* = 7.0 Hz; -CH<sub>3</sub>)

δ 1.24 (H, s; -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-)

δ 2.01 (2 H, br; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-)

δ 4.85 (2 H, t, *J* = 7.4 Hz; Py-CH<sub>2</sub>-)

δ 7.45 (2 H, d, *J* = 16.3 Hz; Py-CH=CH-)

δ 7.88 (2 H, d, *J* = 8.8 Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H<sub>β</sub>)

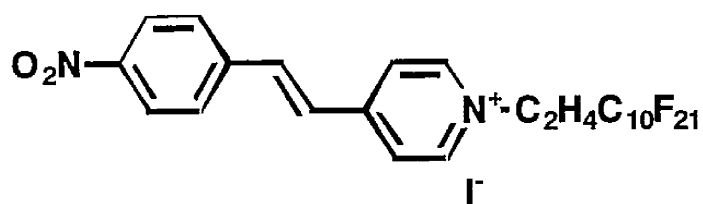
$\delta$  7.99 (2 H, d,  $J = 16.3$  Hz; Py-CH=CH-)

$\delta$  8.26 (2 H, d,  $J = 9.0$  Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H<sub>a</sub>)

$\delta$  8.30 (2 H, d,  $J = 6.8$  Hz; Py-H <sub>$\beta$</sub> )

$\delta$  9.16 (2 H, d,  $J = 6.8$  Hz; Py-H <sub>$\alpha$</sub> )

1H,1H,2H,2H-パーフルオロドデシル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウム  
アイオダイド (略称 NSF<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)



以下の経路に従って合成を行った。

前述の 4-ニトロスチリルピリジンと 1H,1H,2H,2H-パーフルオロドデシルアイオダイド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>I)を、ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、アルゴン雰囲気下 90 °Cで 72 時間加熱を行った。反応後、DMF の減圧除去を行い、固体をクロロホルムで洗浄した。

・ <sup>1</sup>H-NMR (89.45 MHz, CD<sub>3</sub>OD)

$\delta$  3.51 (2 H, t,  $J = 6.0$  Hz; -CH<sub>2</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-)

$\delta$  4.99 (2 H, t,  $J = 7.2$  Hz; Py-CH<sub>2</sub>-)

$\delta$  7.65 (2 H, d,  $J = 16.5$  Hz; Py-CH=CH-)

$\delta$  7.99 (2 H, d,  $J = 8.9$  Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H <sub>$\beta$</sub> )

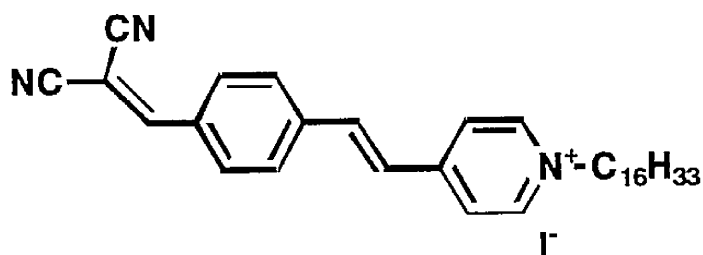
$\delta$  8.09 (2 H, d,  $J = 16.5$  Hz; Py-CH=CH-)

$\delta$  8.32 (2 H, d,  $J = 6.8$  Hz; Py-H <sub>$\beta$</sub> ),

$\delta$  8.33 (2 H, d,  $J = 9.0$  Hz; NO<sub>2</sub>-Ar-H <sub>$\alpha$</sub> )

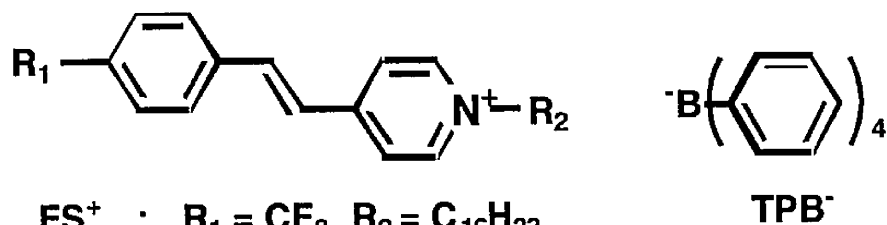
$\delta$  9.01 (2 H, d,  $J = 7.1$  Hz; Py-H <sub>$\alpha$</sub> ),

1-ヘキサデシル-4-[4-(2,2-ジシアノ)ビニルスチリル]ピリジニウム  
 アイオダイド (略称 DCS<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)



市原氏が合成したものを用いた<sup>3)</sup>.

合成を行った種々のスチリルピリジニウムハライド塩を、テトラフェニルボ  
 レートナトリウム(Na<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>)を用いてメタノール中でイオン交換を行い、淡黄色  
 結晶のスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート(SP<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>)塩を得た。



**FS<sup>+</sup> : R<sub>1</sub> = CF<sub>3</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>**

**CS<sup>+</sup> : R<sub>1</sub> = CN R<sub>2</sub> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>**

**NS<sup>+</sup> : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>**

**NSF<sup>+</sup> : R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>**

**DCS<sup>+</sup> : R<sub>1</sub> = CH=C(CN)<sub>2</sub> R<sub>2</sub> = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>**

### 2.3 分子軌道計算による最適化分子構造

分子軌道計算(MOPAC; CAChe, Ver. 3.0)により最適化し、1-メチル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウムの分子構造を図 2.1 に示す。この図から、スチリルピリジニウムが平面構造をしていることがわかる。つまり、スチリルピリジニウムは、他の分子と相互作用しやすいと思われる。

また、これらのスチリルピリジニウムは、ピリジニウム部だけでなく、パラ位にも電子吸引性の置換基を持つため、 $\pi$  電子が非局在化している。そのため電子受容体となり、CT 錯体を形成しやすいと考えられる。

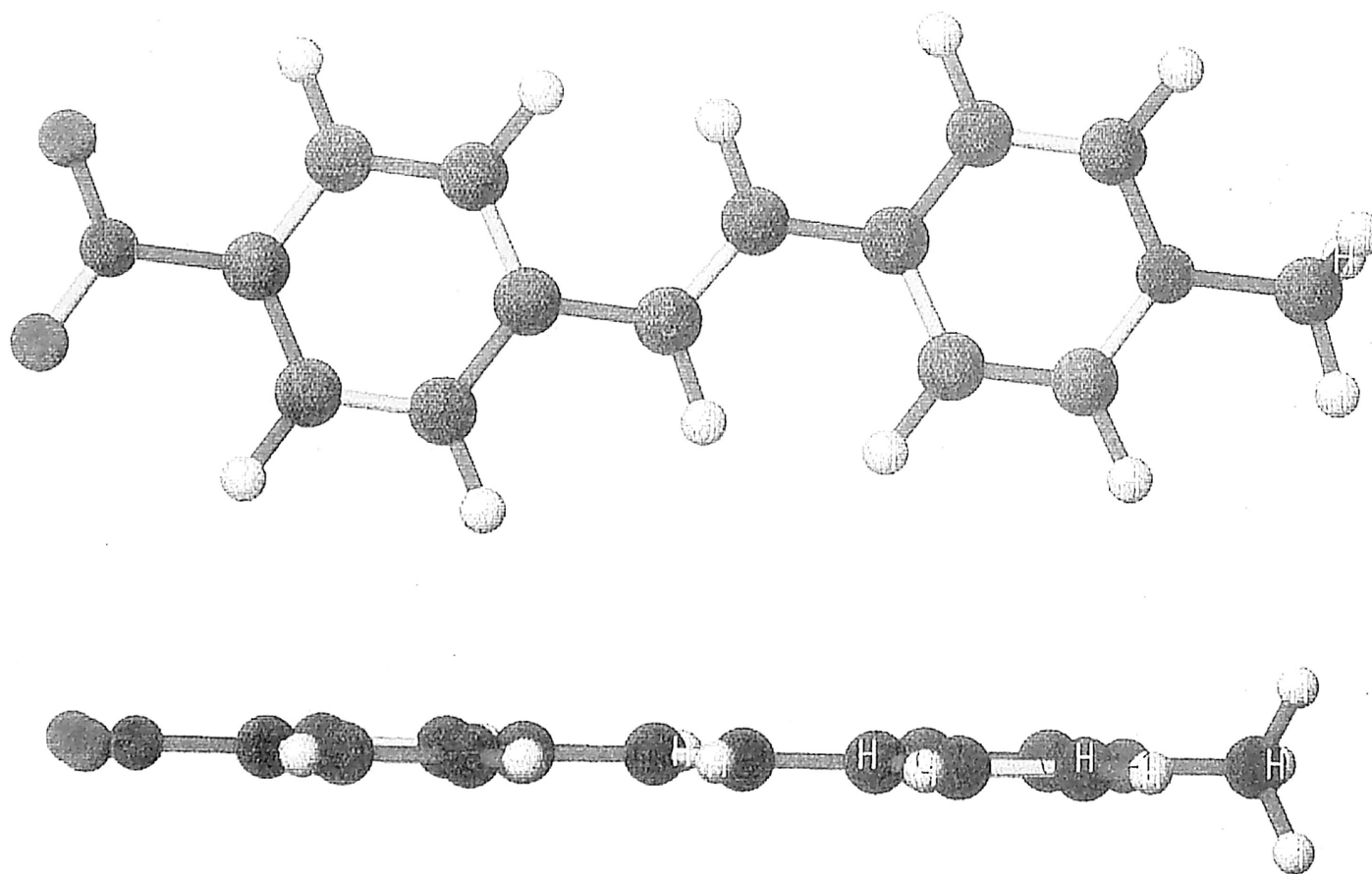


図2.1 MOPACによる1-メチル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウムの最適化分子構造

## 参考文献

- 1) H. Sakaguchi, T. Nagamura and T. Matsuo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 209, (1992).
- 2) P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogoski and B. E. Babb, *J. Org. Chem.*, 36, 544 (1971).
- 3) T. Nagamura, T. Ichihara and H. Kawai, *J. Phys. Chem.*, 100, 9370 (1996).

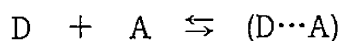


## 第3章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の

### イオン対電荷移動相互作用

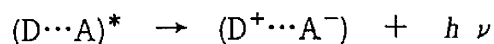
#### 3.1 序

小さいイオン化エネルギーをもつ電子供与体(ドナー; D)と大きな電子親和力をもつ電子受容体(アクセプター; A)の間において, その分子間で電荷の片寄りが起こり, 電子的相互作用により錯体を形成する.



これは, Mulliken により理論づけられ<sup>1)</sup>, この現象は多くの研究者によって詳しく研究がなされている. その結果, この錯体を構成する成分より長波長域に異なった吸収を生じることがわかっている. これが, 電荷移動(Charge Transfer: CT)吸収帯である.

また, CT の蛍光が Bier らによって CT 吸収の鏡像関係をなすことが確認され<sup>2)</sup>, Briegleb らによって系統的に CT 蛍光が多くの錯体で見いだされている<sup>3)</sup>.



また, CT 蛍光は大きな Stokes shift を示すことが知られている<sup>4)</sup>. 光励起された CT 錯体が Frank-Condon 状態に達した後, 励起状態の CT 錯体の D $\cdots$ A 間の距離が変わるだけでなく, D と A の相対的な配置に対してエネルギーが極小になる

ように溶媒分子が配向する。このような CT 錯体の立体的構造及び電子的構造が大きく変化するために、大きな Stokes shift を生じる。この CT 吸収、CT 蛍光とポテンシャル曲線の関係を図 3.1 に示す。

本章では、スチリルピリジニウムカチオンの対アニオンとしてテトラフェニルボレートを用い、室温、低極性有機溶媒中において電荷移動相互作用を行い、CT 錯体を形成し、それによる CT 吸収、CT 発光を生じることを報告する。

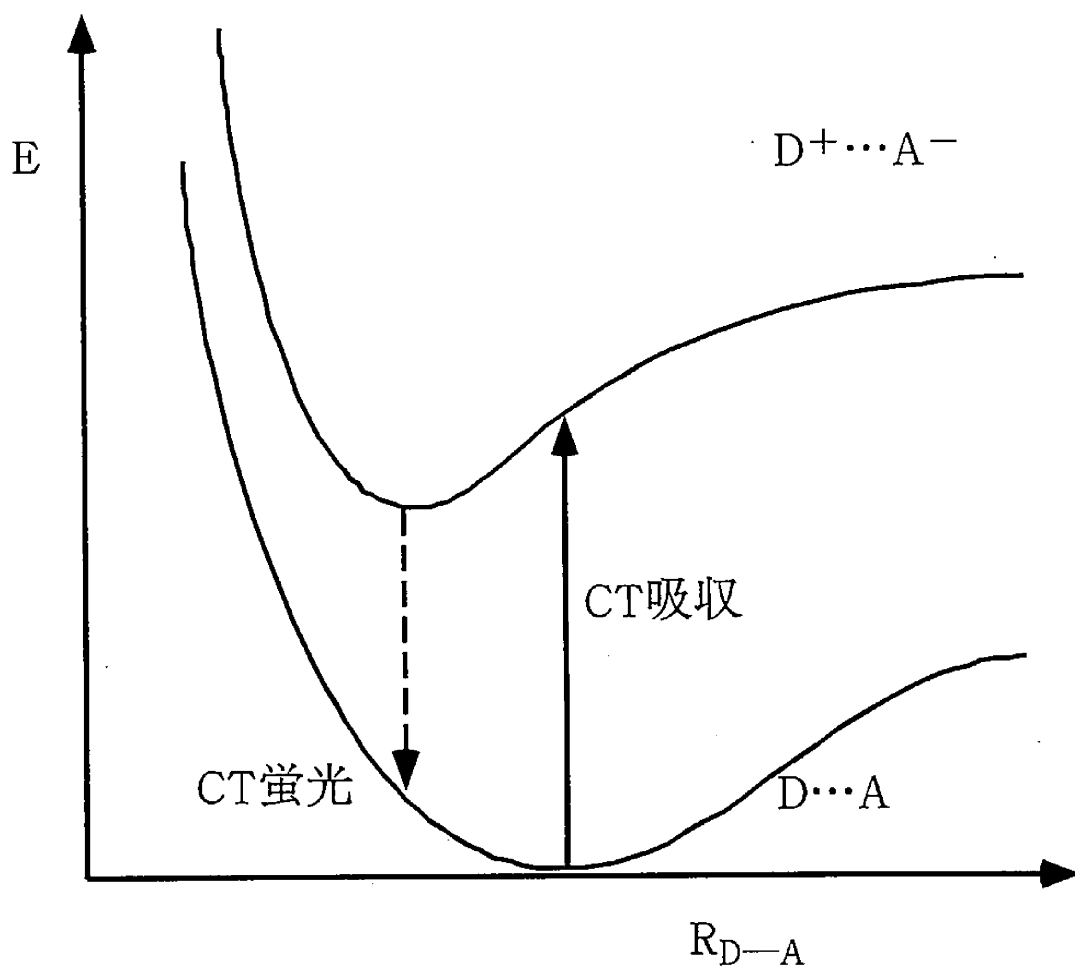


図3.1 電子移動錯体のポテンシャルエネルギー曲線と蛍光

### 3.2 電荷移動(CT)吸収スペクトル

スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩について、有機溶媒中での紫外可視吸収スペクトルを調べた。

紫外可視吸収スペクトルは、日本分光(株)Ubest-55 分光光度計を用いて測定し、データを RS-232C により日本電気(株)PC-9801UF パーソナルコンピュータに取り込んだ。

メタノール溶液中の  $\text{NS}^+\text{Cl}^-$  塩、 $\text{Na}^+\text{TPB}^-$  塩の吸収スペクトルと、イオン交換によって得られた  $\text{NS}^+\text{TPB}^-$  の 1,2-ジメトキシエタン(DME)溶液中での吸収スペクトルを図 3.2 に示す。 $\text{NS}^+\text{Cl}^-$  塩、 $\text{Na}^+\text{TPB}^-$  塩との吸収スペクトルの比較から、 $\text{NS}^+\text{TPB}^-$  は錯体の構成成分にはない吸収が、400 nm 以上に生じていることがわかる。これは  $\text{NS}^+$  をアクセプター、 $\text{TPB}^-$  をドナーとするイオン対電荷移動(CT)吸収帯に相当し、DME 溶液中で CT 錯体を形成していることを示している<sup>5)</sup>。

また、 $\text{NS}^+\text{TPB}^-$  の吸収スペクトルの溶媒依存性を図 3.3 に示す。低極性有機溶媒である DME ( $\epsilon = 7.2$ ) 中では、CT 吸収を生じているが、極性が高いアセトニトリル(ACN;  $\epsilon = 35.9$ ) 中では、ほとんどが  $\text{NS}^+$  自身の吸収であり、CT 吸収帯はわずかである。これは、ACN が極性が高いため、 $\text{NS}^+$  カチオンと  $\text{TPB}^-$  アニオンが溶媒和されて独立に存在し、CT 相互作用を生じないことを示している。それに対し、DME は極性が低いので、 $\text{NS}^+$  カチオンと  $\text{TPB}^-$  アニオンがコンタクト・イオン・ペアの状態にあり、そのため CT 相互作用を生じると考えられる。

同様なことが、 $\text{FS}^+\text{TPB}^-$ 、 $\text{CS}^+\text{TPB}^-$  塩で観測され、低極性有機溶媒中で CT 錯体を形成しているといえる。

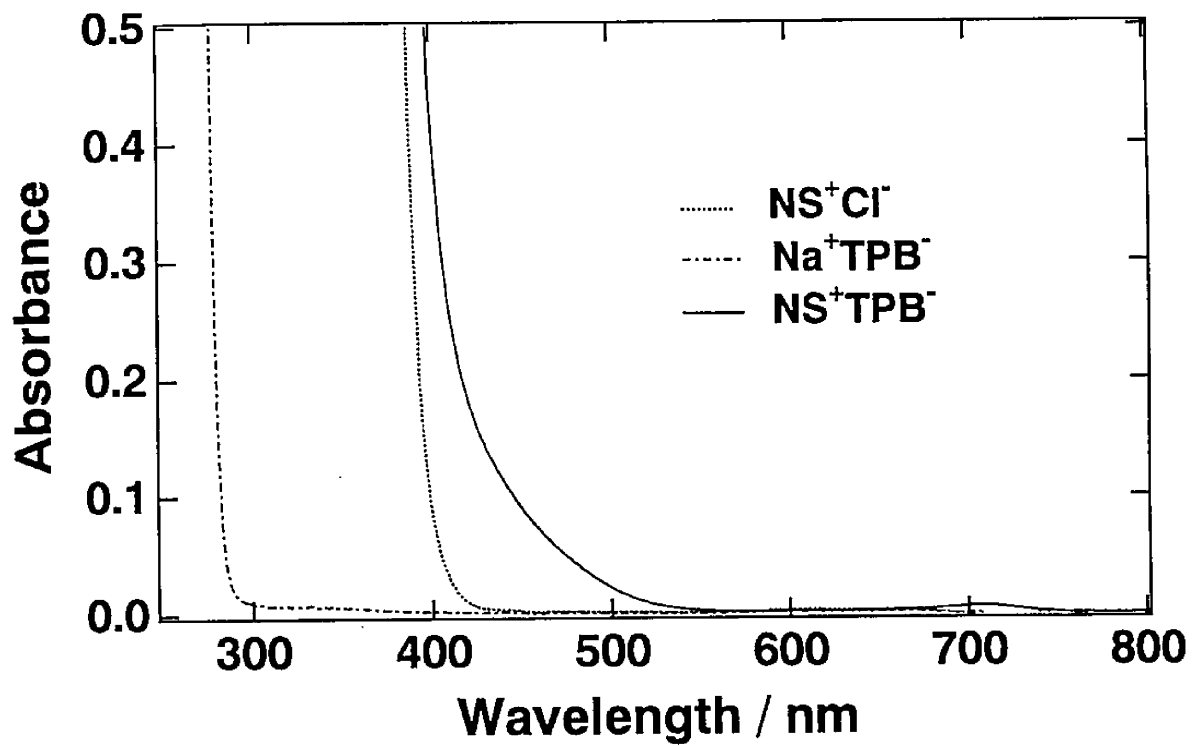


図3. 2 NS<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>メタノール溶液(0.5 mM),  
 Na<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>メタノール溶液(0.5 mM),  
 NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME溶液(0.5 mM)の吸収スペクトル

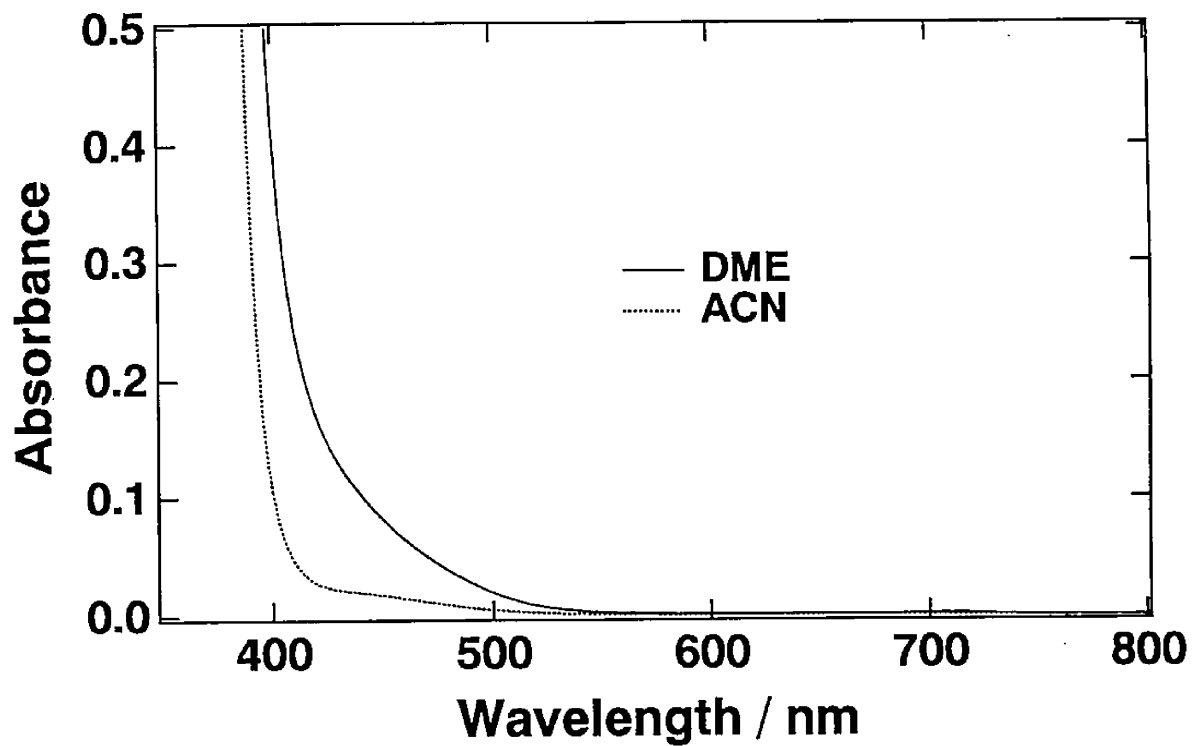


図3.3 NS+TPB<sup>-</sup> (0.5 mM)の吸収スペクトル；  
DME溶液(実線), ACN溶液(点線)

また、対アニオンを CT 錯体を形成しやすいハライド  $I^-$ にした場合においても検討を行った。NSF $^+I^-$ の吸収スペクトルの溶媒依存性を図 3.4 に示す。ACN 中においては CT 吸収帯がほとんど生じないが、DME 中において CT 吸収を生じていることがわかる。このことから、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、低極性有機溶媒である DME 中で、CT 錯体を形成しているといえる。

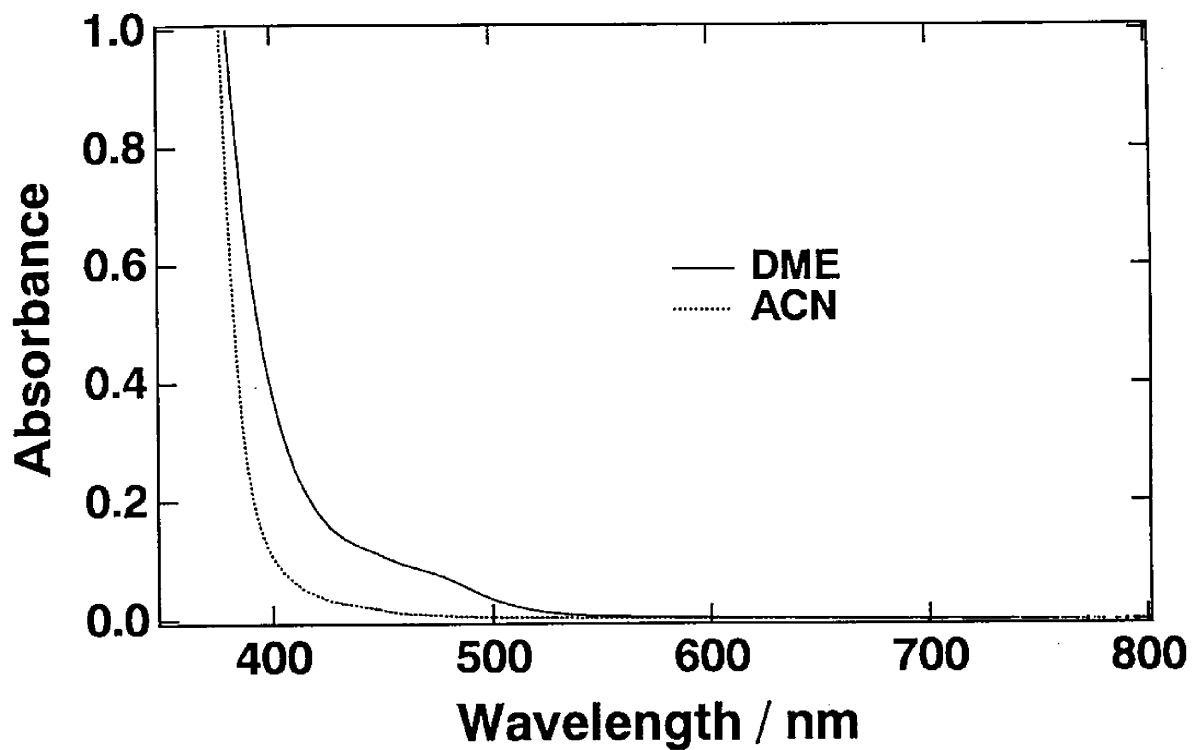


図3.4 NSF+I<sup>-</sup> (0.1 mM)の吸収スペクトル；  
DME溶液(実線)，ACN溶液(点線)



### 3.3 電荷移動(CT)蛍光スペクトル

スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩について、有機溶媒中での蛍光スペクトルを調べた。

蛍光スペクトルは、島津製作所(株)分光蛍光光度計 RF-5000 で測定し、データを GP-IB インターフェイスを介して日本電気(株)PC-9801UF パーソナルコンピュータに取り込んだ。

ACN 中においては、 $FS^+TPB^-$ 、 $CS^+TPB^-$ 、 $NS^+TPB^-$ ともにほとんど蛍光を生じなかった。このことは、これらイオン対の構成成分は蛍光を生じないことを示している。

低極性有機溶媒である DME 溶液中における  $NS^+TPB^-$  の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図 3.5 に示す。ほとんどが  $NS^+$  カチオン自身の吸収帯である 390 nm で励起したときの蛍光強度はわずかであるが、 $NS^+$  カチオン自身が吸収をもたない長波長域で励起していくと、蛍光強度が増加した。これは、この蛍光が  $NS^+$  カチオン自身からのものではなく、IPCT 錯体の励起一重項からの CT 発光によることを示している。また、DME 溶液中における  $NS^+TPB^-$  の励起・蛍光スペクトルをに図 3.6 示す。励起スペクトルのピークが 475 nm であり、Stokes shift が大きいことから、この蛍光が CT の発光であることを示している。また、 $DCS^+TPB^-$  の DME 溶液においても同様な、大きな Stokes shift を示す CT 蛍光が観測されている<sup>6)</sup>。

$NSF^+I^-$  の励起・蛍光スペクトルを図 3.7 に示す。 $NS^+TPB^-$  と同じ波長に励起スペクトルピーク、蛍光スペクトルピークを生じた。なお、ACN 中では、蛍光は生じなかった。これらのことから、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、低極性有機溶媒である DME 中で、CT 錯体を形成しているといえ

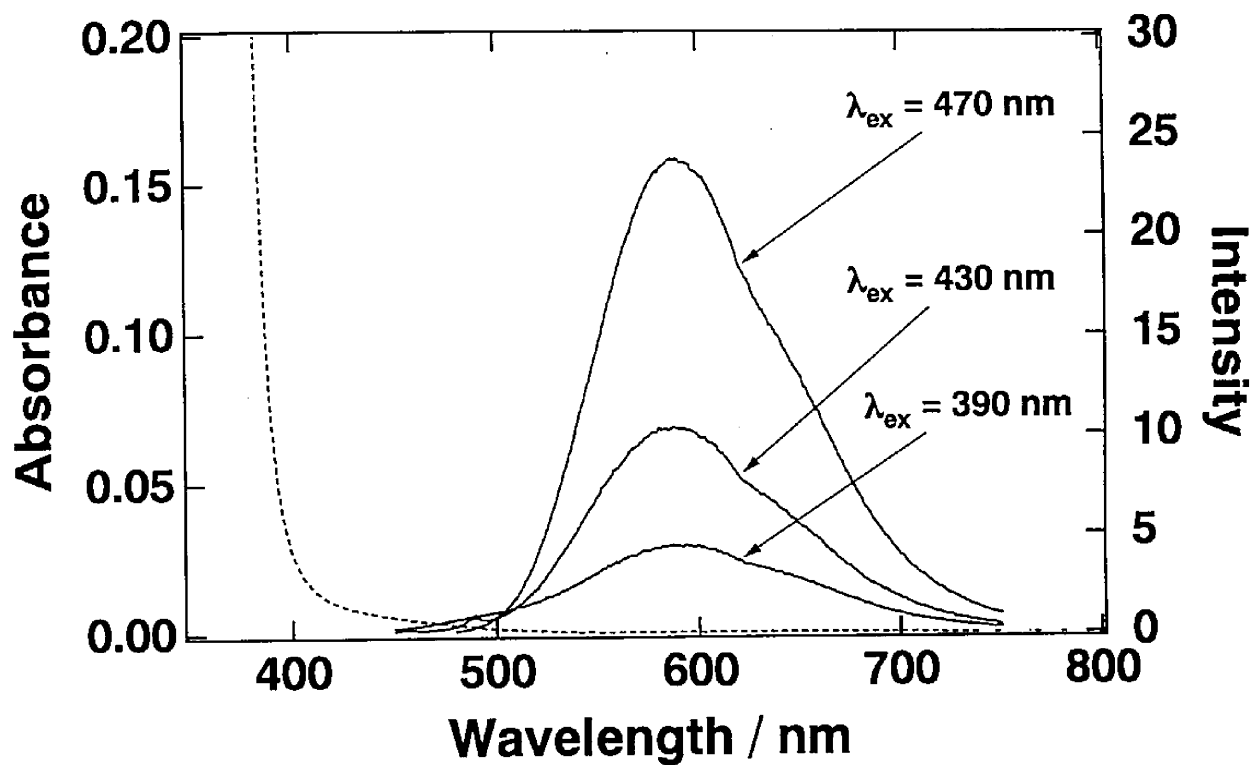


図3.5 NS+TPB-DME溶液(0.05 mM)の吸収スペクトル(点線)と  
 蛍光スペクトル(実線)：励起波長依存性

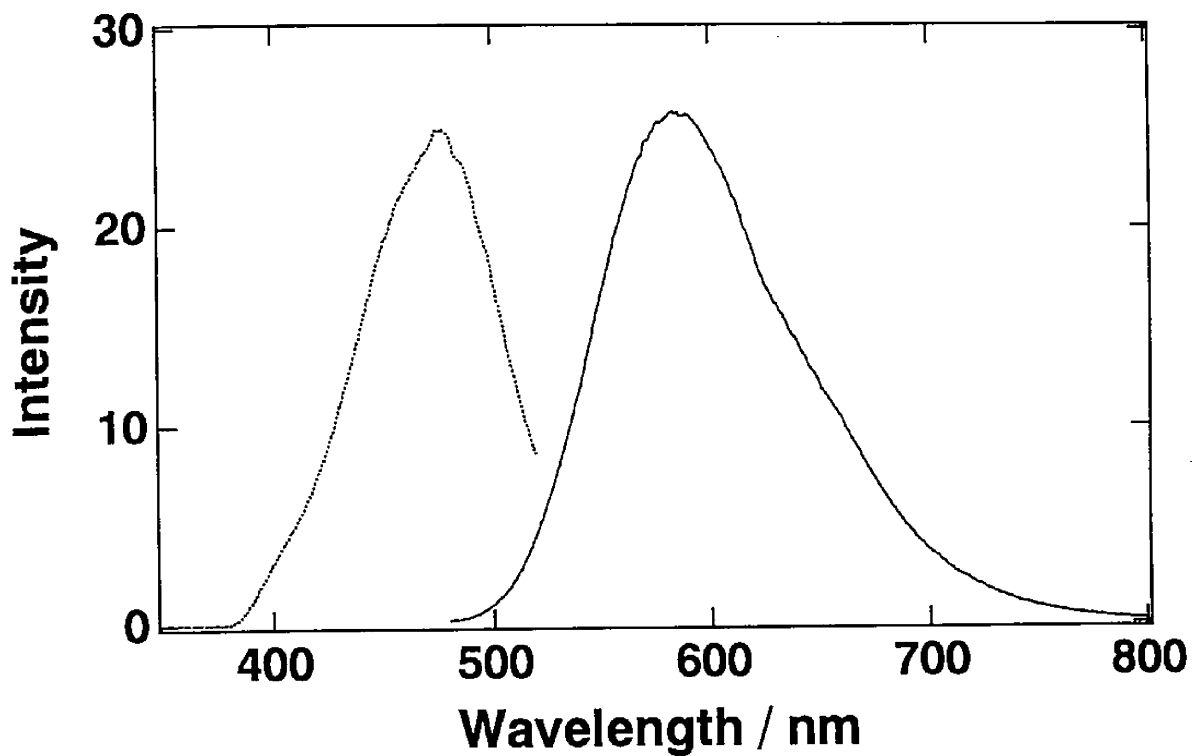


図3.6 NS+TPB-DME溶液(0.05 mM)の励起スペクトル(点線)及び  
蛍光スペクトル(実線):  $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$

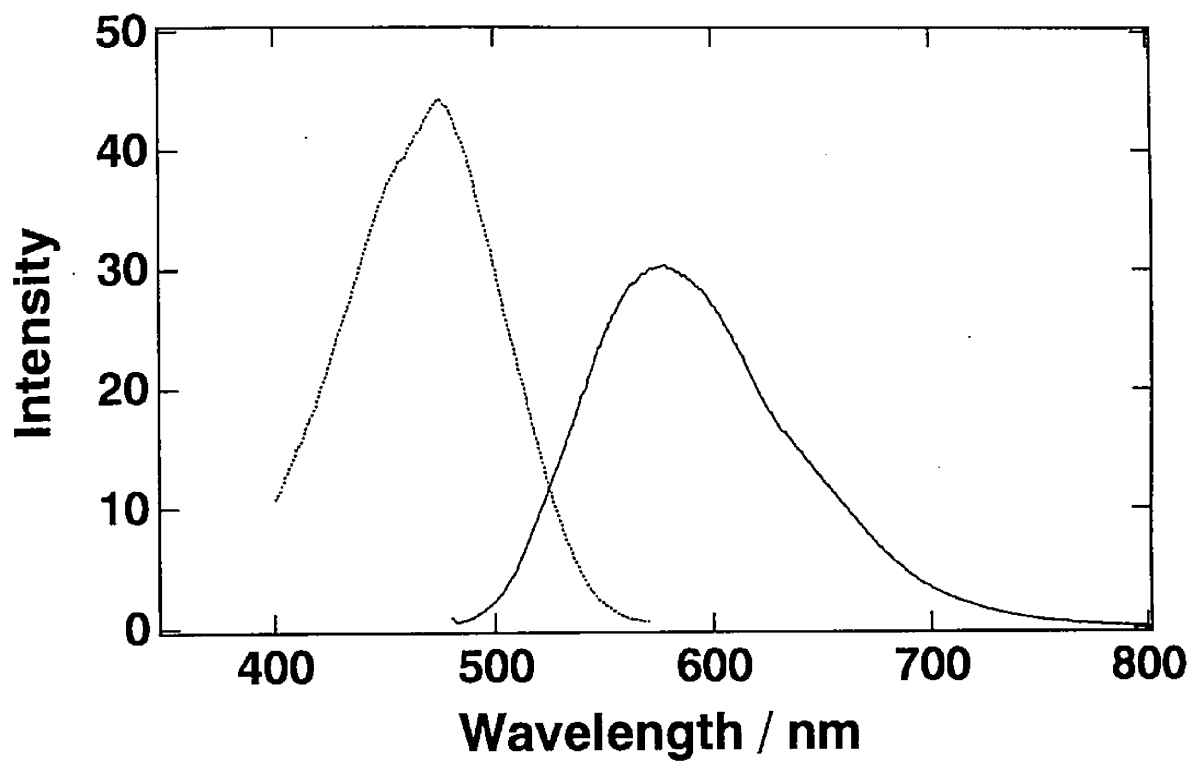


図3.7 NSF+I<sup>-</sup> DME溶液(0.1 mM)の励起スペクトル(点線)及び  
蛍光スペクトル(実線):  $\lambda_{ex} = 475 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$

る。

### 3.4 まとめ

本章では、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の電荷移動相互作用を、吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルから検討を行った。

スチリルピリジニウムが、室温、低極性有機溶媒中において、テトラフェニルボレートと電荷移動(CT)相互作用し、構成成分にはない新しい吸収(CT 吸収)が生じた。

また、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の CT 吸収帯励起による蛍光(CT 蛍光)が観測され、大きな Stokes shift が生じた。

以上のことから、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩は、低極性有機溶媒である DME 中で、CT 錯体を形成していることが示された。

## 参考文献

- 1) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 811 (1952).
- 2) A. Bier and J. A. A. Ketelaar, *Rec. trav. Chem.*, 73, 264 (1954).
- 3) G. Briegleb, "*Elektron-Donator-Acceptor Komplexe*," Springer (1961).
- 4) 坪村宏ほか, 化学増刊 (48) 電荷移動錯体, 化学同人 (1971).
- 5) T. Nagamura, A. Tanaka, H. Kawai and H. Sakaguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 599 (1993).
- 6) T. Nagamura, T. Ichihara and H. Kawai, *J. Phys. Chem.*, 100, 9370 (1996).

## 第4章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の

### CT 吸収帯励起による光誘起電子移動反応

#### 4.1 序

Mulliken の理論<sup>1)</sup>によると、電荷移動(CT)錯体の電子状態は、二つの極限構造  $(D \cdot A)$ ,  $(D^+ \cdot A^-)$  の共鳴で表される。 $(D \cdot A)$ ,  $(D^+ \cdot A^-)$  に対応する波動関数を  $\psi_{(DA)}$ ,  $\psi_{(D+A^-)}$  とすると、CT 錯体の基底状態は、次のような波動関数の一次結合で表される。

$$\Psi = a \psi_{(DA)} + b \psi_{(D+A^-)}$$

ここで、 $b/a$  が大きいほど錯体の電荷移動の程度が大きいことを意味する。一般に、基底状態では中性構造  $\psi_{(DA)}$  の係数  $a$  は、イオン構造  $\psi_{(D+A^-)}$  の係数  $b$  に比べてかなり大きい。

一方、CT 錯体の励起状態の波動関数は、次のように表される。

$$\Psi^* = b^* \psi_{(DA)} - a^* \psi_{(D+A^-)}$$

ここでは、基底状態の波動関数  $\Psi$  の係数  $a$ ,  $b$  が符号を変え、入れ換わった形をしており、基底状態の波動関数  $\Psi$  と励起状態の波動関数  $\Psi^*$  が直交状態にあることを示している。このことは、基底状態では電荷分離の度合いが小さい CT 錯体においても、励起状態には高い電荷分離状態になることを示している。つまり、



励起によりドナー(D)からアクセプター(A)へ、完全に電子移動が移動した状態になることである。このときに生じる光誘起電子移動の過程は、第 1 章ですでに述べた。

本章では、前章で CT 相互作用が明らかになったスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の CT 吸収帯光励起を行い、光誘起電子移動反応とそれに基づく種々の反応について検討を行った。

## 4.2 測定条件

試料は、枝付きセルにおいて、超高純度アルゴン (TEISAN K.K.; Ar > 99.9995 %, O<sub>2</sub> < 1 ppm) を用いた freeze-pump-thaw 法の繰り返しにより脱気を行った。

この試料を、150 W Hg-Xe ランプ (浜松ホトニクス; XENON LAMP POWER SUPPLY C2499-01) で光励起を行った。このとき CT の構成成分ではなく CT 吸収帯を励起するために、紫外カットフィルター (東芝硝子; L-39:  $\lambda_{ex} > 365$  nm) を用いた。また、熱による影響を避けるために赤外カットフィルター (Melles Griot; 03FIU002) を用いた。このときの、紫外可視近赤外吸収スペクトルを日立製作所(株)U-3500 分光光度計により測定を行った。試料は、特に記さない限り光照射中マグネットスターラーで攪拌を行った。

ESR スペクトルは、室温で攪拌せず JEOL-JES-RE1X (100 kHz field modulation) で測定を行った。このときの光照射は、紫外可視近赤外吸収スペクトル時と同様な光照射系を用い、ESR 装置キャビティ内部で行った。

### 4.3 スチリルピリジニウム塩の光誘起電子移動反応

#### (a) 吸収スペクトル変化

FS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> (0.5 mM), CS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> (0.5 mM)の DME 溶液に 60 秒間光照射を行った。このときの吸収スペクトル変化を、図 4. 1, 4. 2 に示す。光励起後、ほとんど吸収スペクトルの変化はなかった<sup>2)</sup>。

次に、NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> (0.5 mM)DME 溶液に 60 秒間光照射を行った。このとき溶液の色は、NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>では淡黄色からピンク色へ変化した。このときの吸収スペクトルを、図 4. 3 に示す。NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>では、可視域の 450 nm と 580 nm にピークをもち、近赤外域の 900~950 nm にピークをもつブロードな吸収が生じた<sup>2,4)</sup>。なお、DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液でも同様な可視域と近赤外域の吸収変化が観測されている<sup>5)</sup>。

また、強い CT 吸収帯を示すハライド塩の NSF<sup>+</sup>I<sup>-</sup>では、その CT 吸収帯を励起しても吸収スペクトルの変化は、ほとんどなかった。

Görner は、本研究の化合物と同様な構造をもつ 1-メチル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニウムアイオダイドを、25 °C で中程度の極性溶媒(テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン)中において 353 nm 励起により、450~460 nm と 570~580 nm にピークをもち、寿命が 10 マイクロ秒ほどの過渡吸収を観測している<sup>6)</sup>。そして、フラッシュフォトリシスやパルスラジオリシスの実験から、これらを 4-ニトロスチリルピリジニルラジカルに帰属している<sup>6)</sup>。このとき、760 nm 以上にも吸収があると報告しているが、その起源については述べてはいない<sup>6)</sup>。以上のことから、可視域に観測された吸収は、スチリルピリジニルラジカルに帰属される。これは CT 錯体を励起することによって、ドナーの TPB<sup>-</sup> からアクセプターの SP<sup>+</sup>への電子移動が起こり、スチリルピリジニルラジカルが

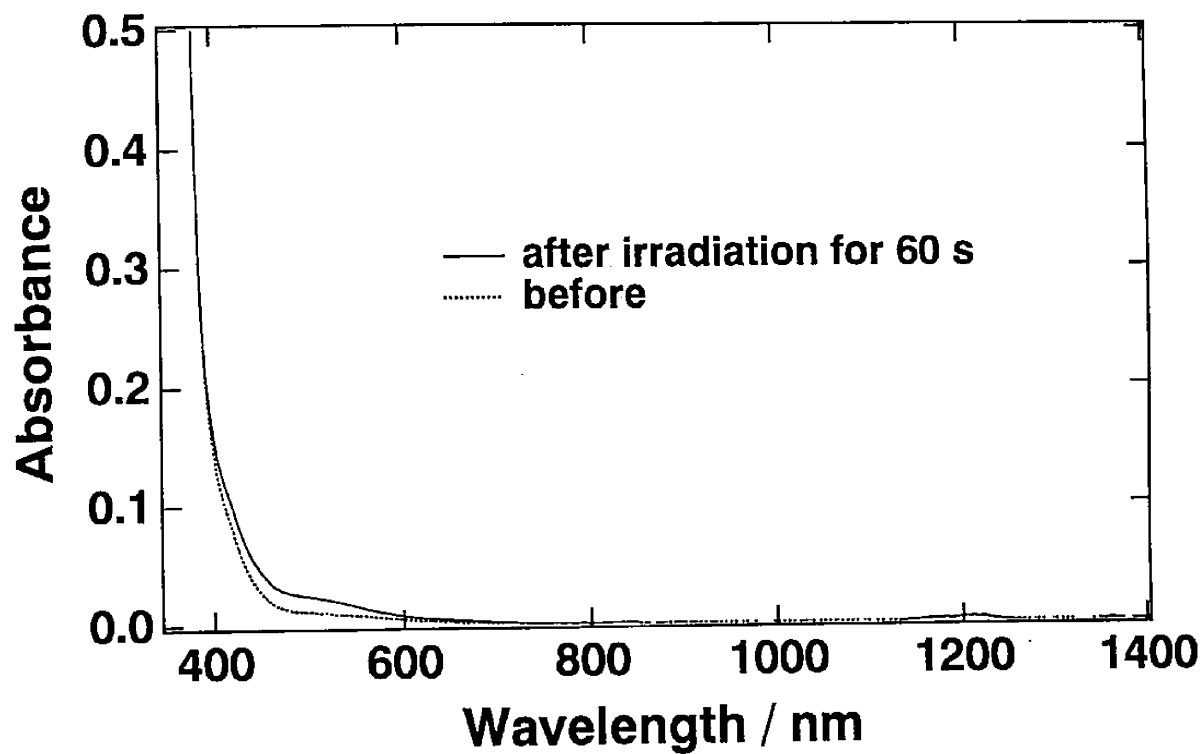


図4.1 FS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射による吸収スペクトル変化

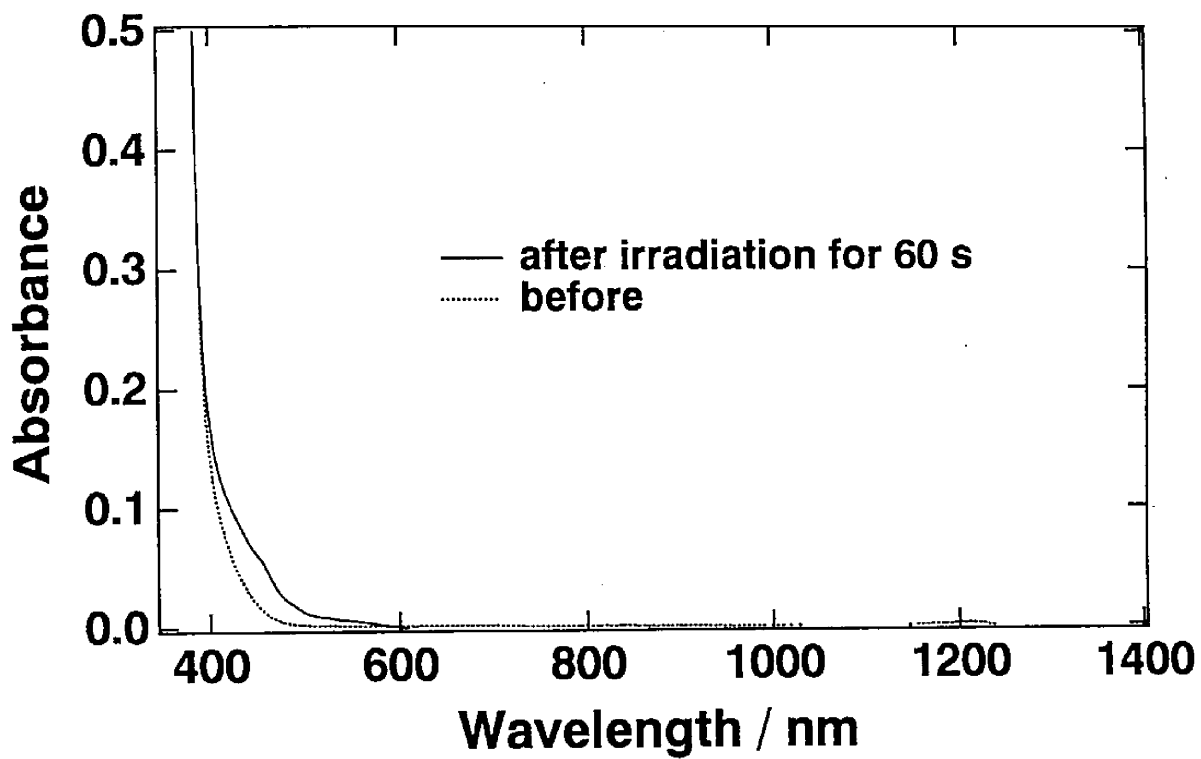


図4.2 CS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射による吸収スペクトル変化

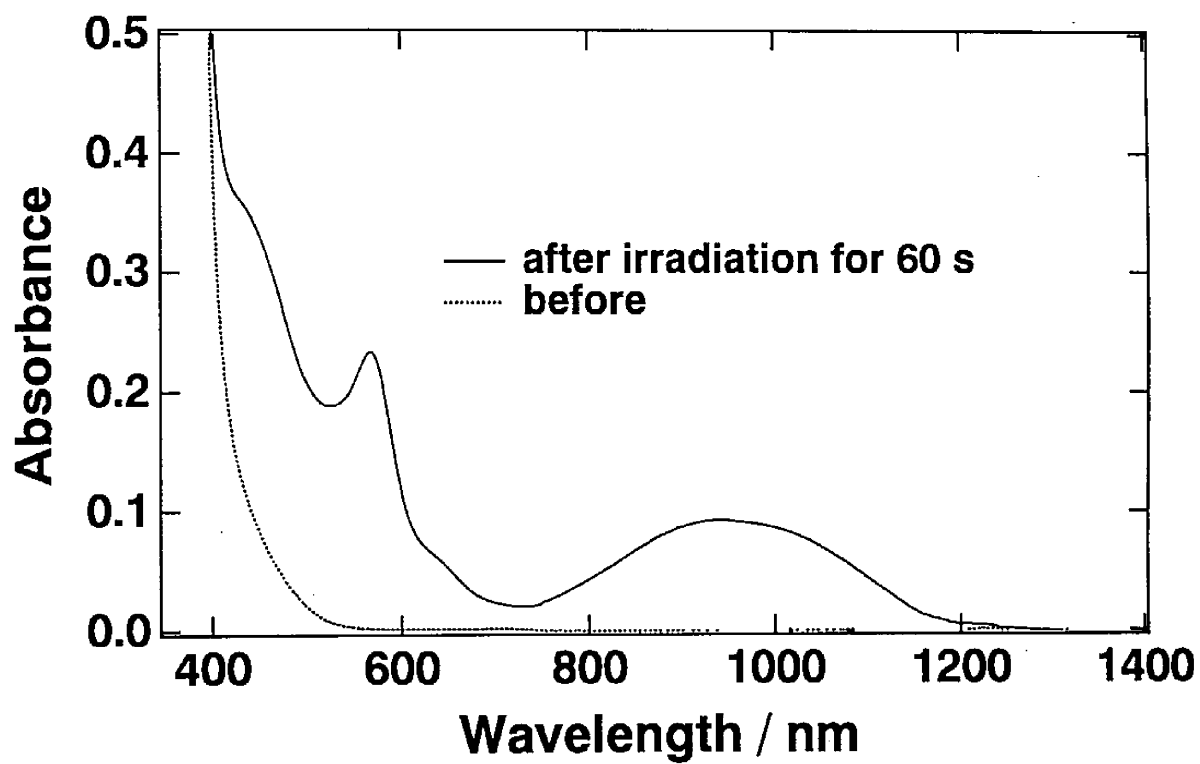
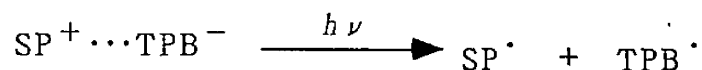


図4.3 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射による吸収スペクトル変化

生じたことを示している。この生成したスチリルピリジニルラジカルはかなり安定であり、室温で約 1 時間ほど観測された。



TPB<sup>-</sup>は一電子酸化後、分解することが知られており、そのため酸化された TPB<sup>-</sup>への逆電子移動が禁じられている<sup>2)</sup>。このことと SP ラジカルにおける非局在化の効果が、SP ラジカルの安定性に寄与している。なお、TPB ラジカルの吸収ピークは、360 nm に生じることが知られている。

ハライド塩(NSF<sup>+</sup>I<sup>-</sup>)において、NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>のような定常的な電荷分離状態が生じなかったのは、電荷分離後の逆反応が極めて速いためと考えられる。

#### (b) 溶媒依存性

ACN 中で光照射を行ったときの吸収スペクトルの変化を、図 4. 4 に示す。DME 溶液中での吸収スペクトル変化と比べて、光照射時間に対する可視域、近赤外域の吸収変化が小さく、光反応性が低いことがわかる。また、可視域の吸収ピークは 564 nm とブルーシフトし、近赤外域の吸収は、1166 nm にピークを持ち、980 nm にショルダーを持つような形になりレッドシフトした<sup>2)</sup>。これらは、極性の高い溶媒である ACN 中では、アクセプターである SP<sup>+</sup>とドナーである TPB<sup>-</sup>が、それぞれ溶媒和されており、ほとんど CT 錯体を形成していないため、電子移動が起こりにくいことを示している。

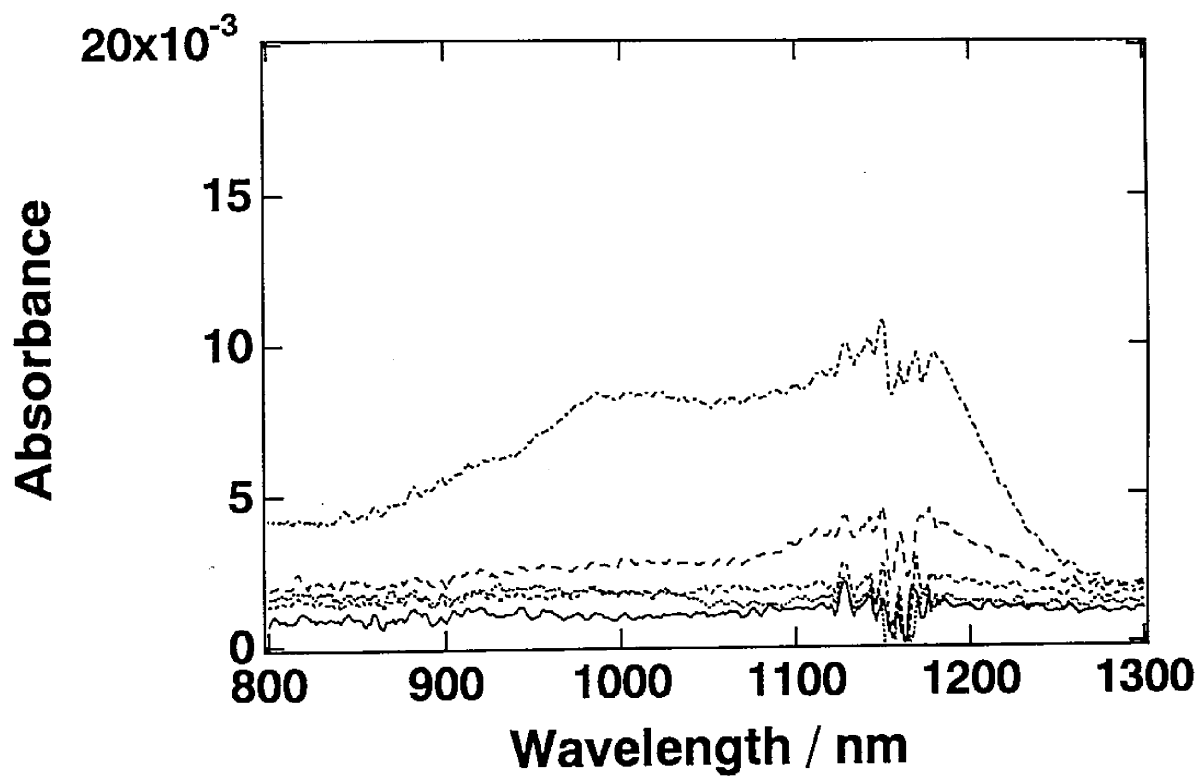
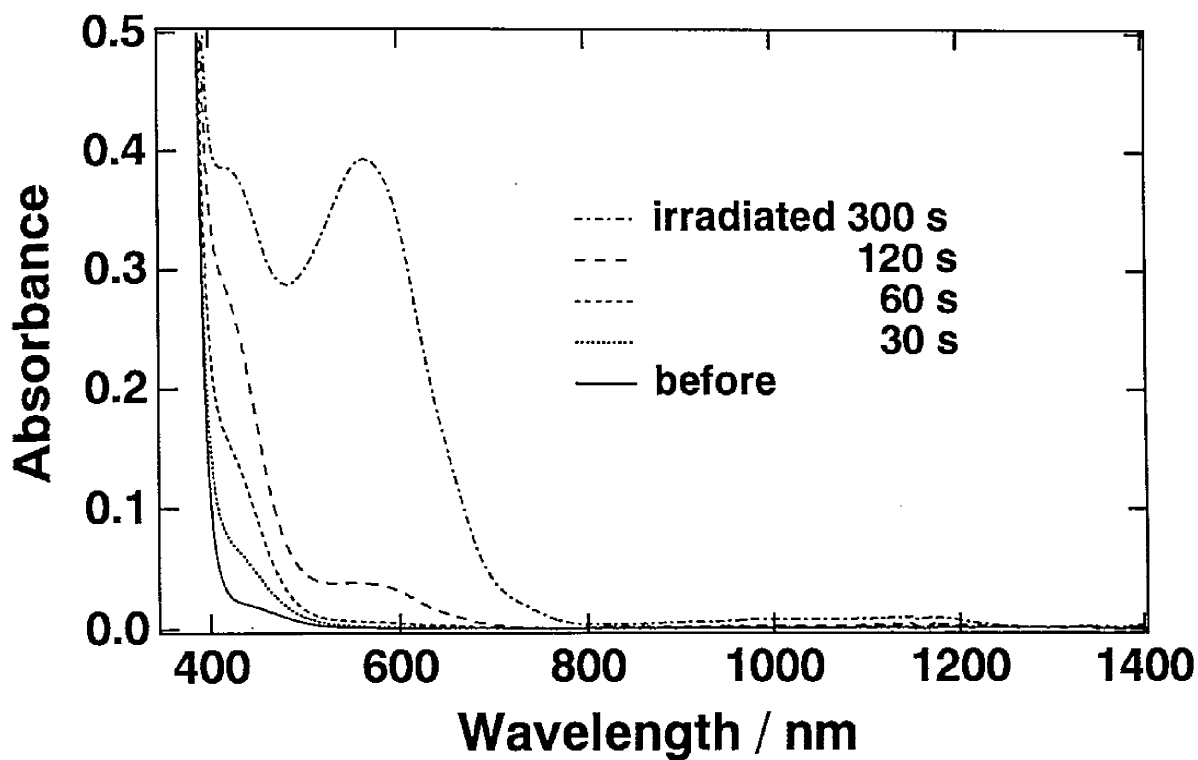


図4.4 NS+TPB-ACN溶液(0.5 mM)の光照射による吸収スペクトル変化；拡大図(下)



### (c) 電子スピン共鳴(ESR)スペクトル変化

実際に電子移動が起きているかどうかを確認するために、電子スピン共鳴(Electron Spin Resonance; ESR)スペクトルの測定を行った。光照射時の ESR スペクトルを図 4.5 に示す。15 本以上からなる超微細構造が観測された<sup>3), 4)</sup>。このシグナルは、室温で 1 時間ほど観測された。このことから、ラジカルもしくはラジカルによる種が生成していることが確認された。このことから、吸収スペクトルの変化は、*cis-trans* などの異性化によるものではなく、電子移動により生じたラジカルに起因するものといえる。

### (d) 酸素の効果

光照射後、空気を混入したときの吸収スペクトルの変化を、図 4.6 に示す。可視域、近赤外域いずれの吸収とも瞬時に消滅した。また、ESR スペクトルについても、空気混入後スペクトルが消滅した。これは、空気中の酸素が不対電子をトラップしたことを示唆している。よって、光照射により生じた可視域、近赤外域いずれの吸収とも、ラジカルに起因しているといえる。

### (e) 濃度依存性

吸収スペクトル変化の濃度依存性を、図 4.7 に示す。濃度を下げていくと全体的に吸光度の変化量は、少なくなっていく。しかし、5~10  $\mu$  M にもなると可視域の吸収は存在するが、近赤外域の吸収は生じないことがわかる<sup>3)</sup>。このことから、可視域の吸収と近赤外域の吸収は、別の種によるものといえる。また近赤外域の吸収が、分子間の相互作用により生じたことがいえる。

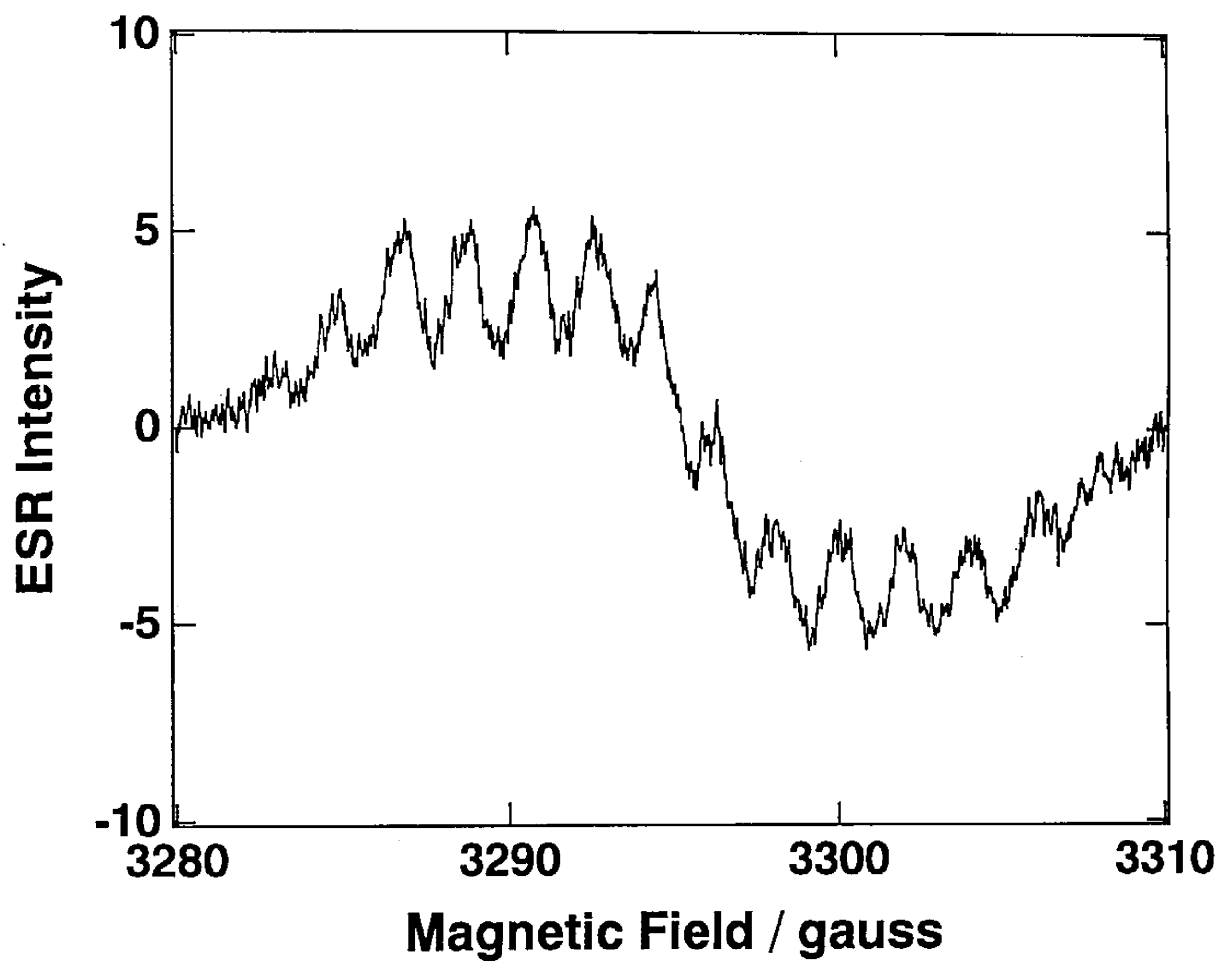


図4.5 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の5分間光照射による ESRスペクトル

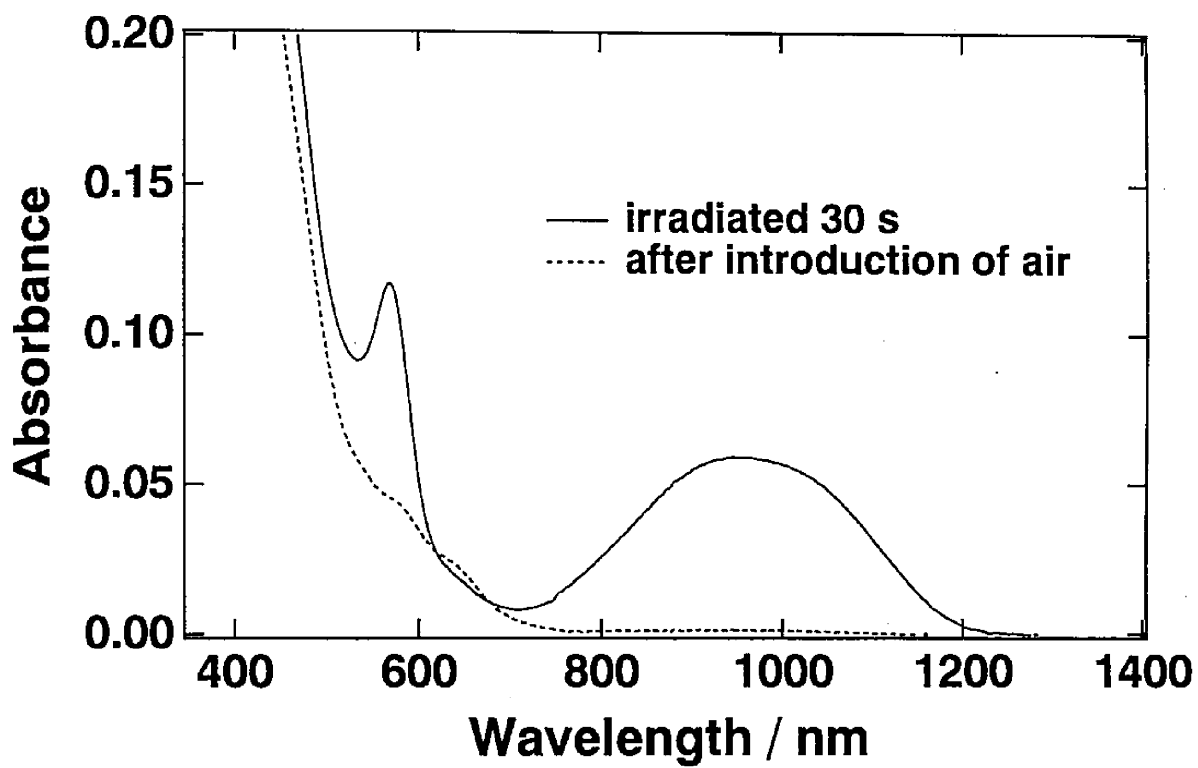


図4.6 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の30秒光照射後と空気混合後の吸収スペクトル

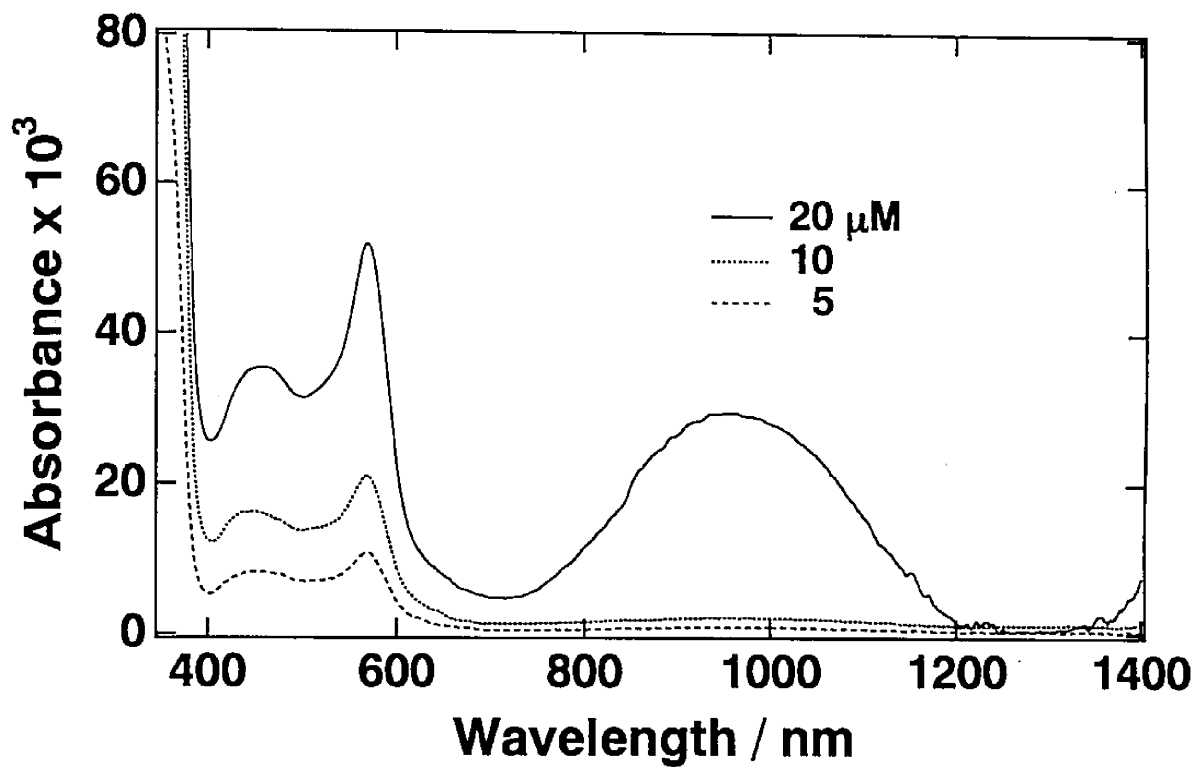


図4.7 NS+TPB-DME溶液の60秒照射による  
吸収スペクトル変化：濃度依存性

(f) 光照射時間依存性

NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液において、光照射時間を増加していったときの吸収スペクトルの変化を、図 4.8 に示す。光照射時間を増していくと、可視域のステリルピリジニルラジカルの吸収が増加していく<sup>3)</sup>。しかし、近赤外域の吸収は、ある一定のところまでしか増加せず、後は一定であった。このことから、近赤外域は別の種によることがわかる。

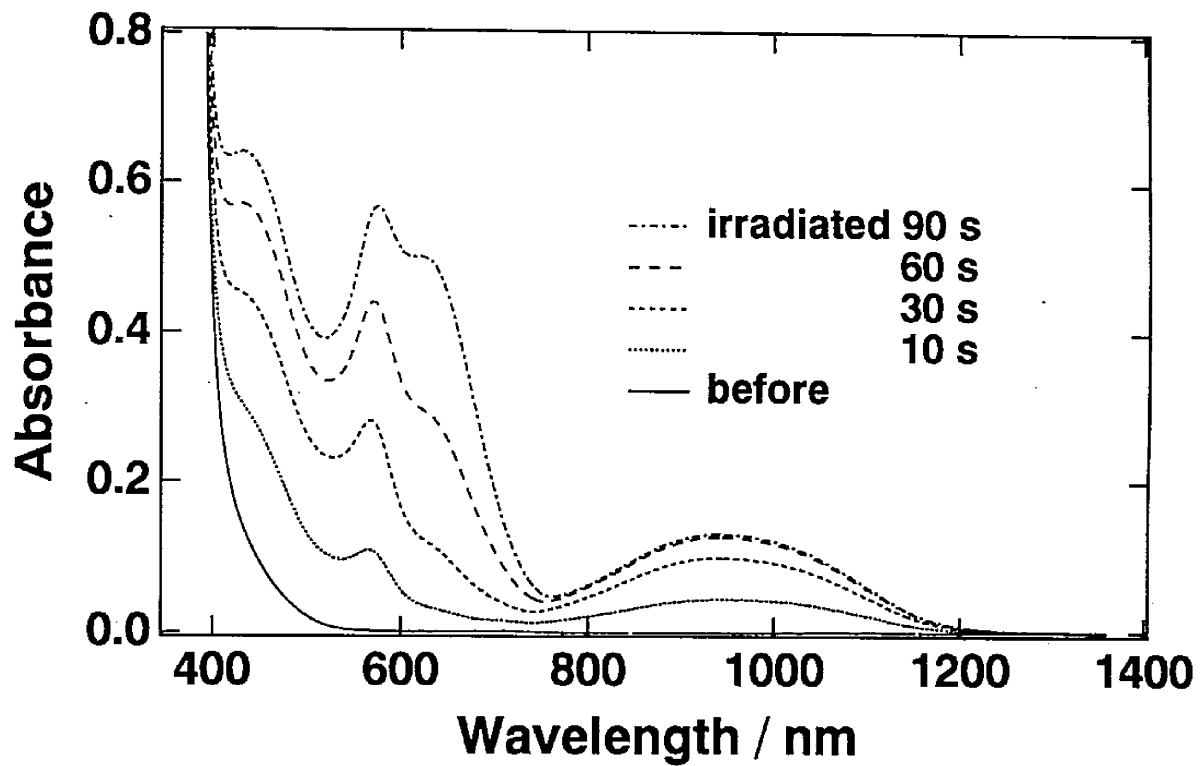
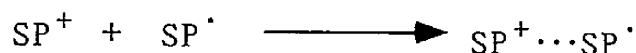


図4.8 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の光照射による吸収スペクトル変化：光照射時間依存性

#### 4.4 光誘起電子移動反応によるダイマーラジカルカチオンの生成

前節で近赤外域に観測された吸収は、光誘起電子移動反応により生成したスチリルピリジニルラジカルがスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用により生じたダイマーラジカルカチオンと考えられる。

本節では、このダイマーラジカルカチオンの生成について述べる。



芳香族クロモフォアのラジカルカチオンが、他の中性クロモフォアと相互作用し安定化することはよく知られている<sup>8,24)</sup>。このときダイマーラジカルカチオンが生成し、その二つのクロモフォア間の電子的な相互作用により基底状態と励起状態の両方のエネルギー準位が分裂する。そして、その遷移に相当した電荷共鳴吸収帯(Charge Resonance band; CRバンド)と呼ばれる特異的な吸収を生じる。このときのエネルギー準位図を、図4.9に示す。

芳香族分子のダイマーラジカルカチオンによるCRバンドが、その安定化エネルギーに対応した900~2000 nmにピークを持つことが知られている<sup>12,24)</sup>。したがって、近赤外域に観測された1250 nmに至るブロードな吸収は、このCRバンドに相当する。

また、ESRによってもダイマーラジカルカチオンは、同定されている<sup>8),10),11)</sup>。これは、モノマーラジカルに対して、カップリング定数が半分であり相互作用する原子数が二倍である超微細構造(Hyperfine Structure)を示す。図4.5で観測されたESRシグナルは、シュミレーション結果(図4.10)からダイマーラジカルカチオンに帰属された。

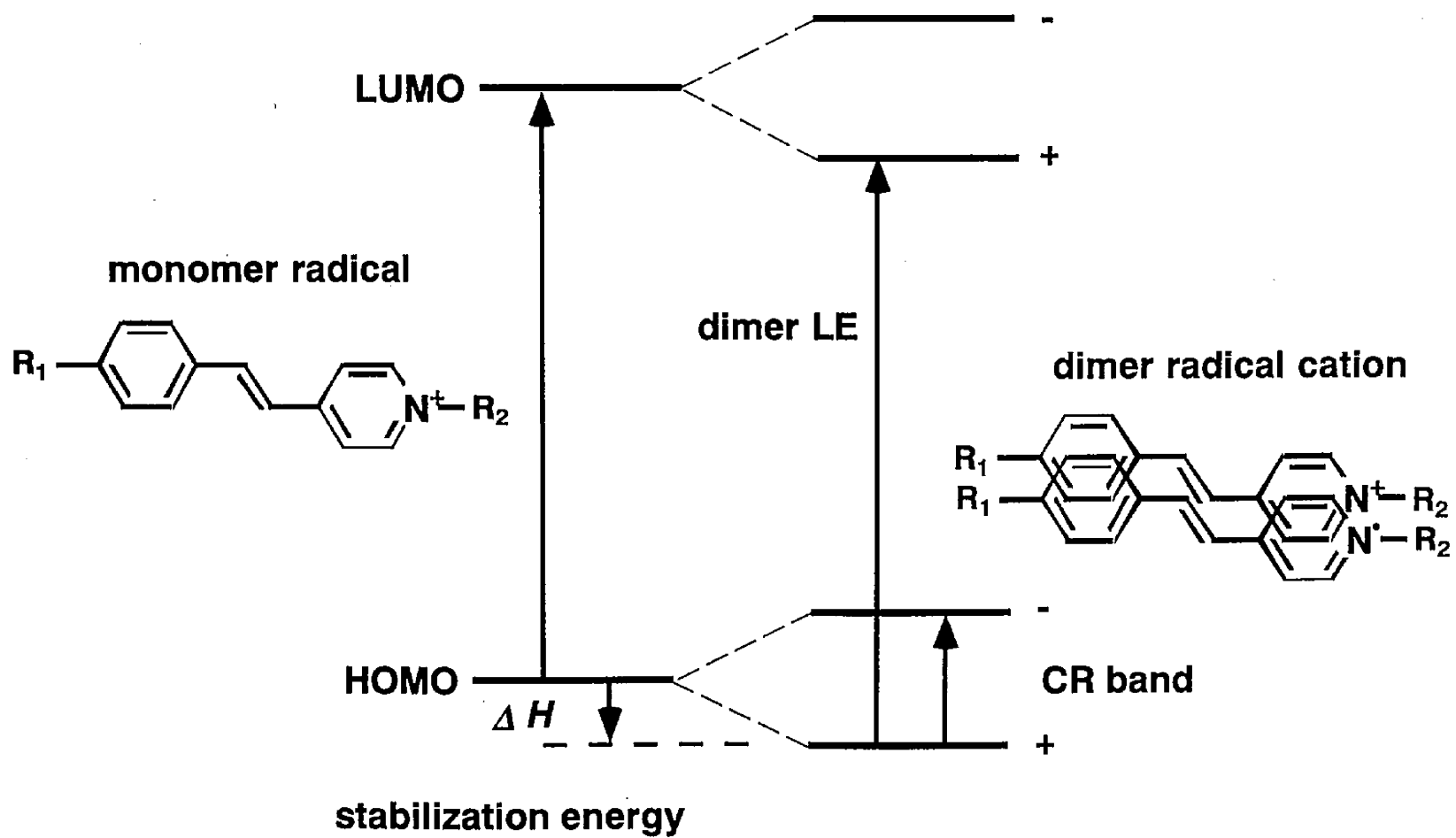


図4.9 モノマーラジカルとダイマーラジカルカチオンのエネルギー準位



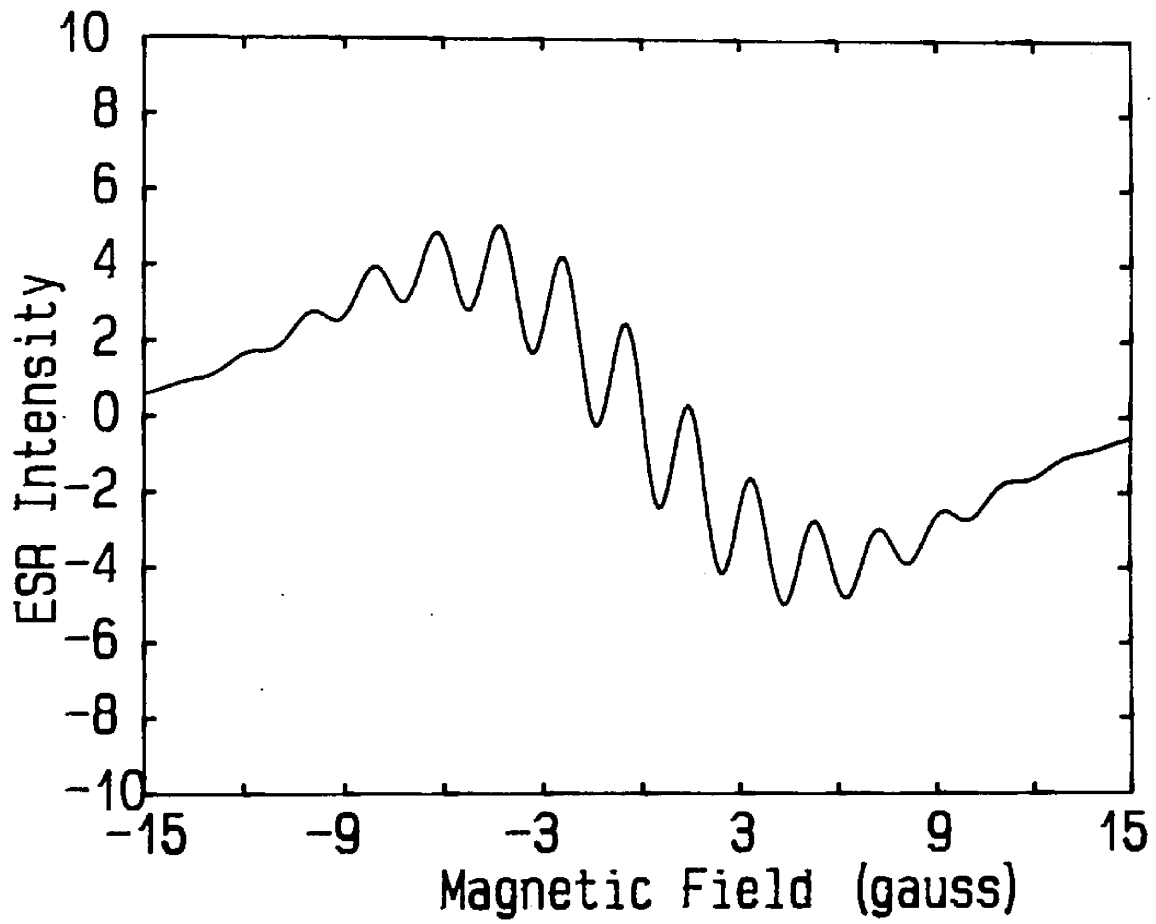


図4.10 ESRシミュレーションスペクトル  
 超微細結合値  
 $a(1) = 3.8$ ,  $a(3,5) = 0$ ,  $a(\text{other}) = 1.9$ ,  
 $\Delta H = 1.8$  gauss

このダイマーラジカルカチオンについて、これまでに多くの研究が行われている<sup>8-25)</sup>。そしてこのCRバンドが、剛体溶媒中もしくは低温溶液中での $\gamma$ -ラジオリシス<sup>9), 14)</sup>、パルスラジオリシス<sup>13), 15)</sup>、化学的酸化<sup>25)</sup>、または室温でのナノ秒のフラッシュフォトリス<sup>16-23)</sup>、パルスラジオリシス<sup>12), 24)</sup>などで観測されている。これらのダイマーラジカルカチオンは、中性な親分子(M)とカチオンラジカル(M<sup>+</sup>)の相互作用によって生じたものであり、いずれも不安定中間体として観測されたのみである。

石谷と長倉は、低温溶液中で化学的に生成させたパラシクロファンアニオンによるCRバンドの生成を報告している<sup>25)</sup>。伊藤らは室温溶液中において、トリおよびテトラメチレンのビス(4-メトキシカルボニルピリジニウムアイオダイド)におけるピリジニルラジカルとピリジニウムカチオンとの分子内会合を報告している<sup>26)</sup>。また、強い可視域の吸収に加えて870 nmにピークをもつ近赤外域の吸収は、室温溶液中において1-メチル-4-シアノピリジニウムイオンの化学還元やメチルビオロゲンの電気化学還元などにより観測されている<sup>27)</sup>。これは、メチルビオロゲンのラジカルカチオンの会合体に帰属され、CRバンドではない<sup>27)</sup>。

このように、室温溶液中で定常状態でダイマーラジカルカチオンが観測されたことは、これまで例がなく、本研究が初めてのケースである。ダイマーラジカルカチオンの安定化エネルギー( $\Delta H$ )は、図4.9に示すように観測されたCRバンドの遷移エネルギーのおよそ半分等に等しいことが知られている。このことから、CRバンドのピーク波長から求められる $\Delta H$ は、NS<sup>+</sup>では、15.0 kcal/mol (950 nm)であった。この値は、ピレンのような縮環芳香族化合物(8-10 kcal/mol)よりも大きく<sup>21-23)</sup>、ベンゼンのダイマーラジカルカチオン(15.3 kcal/mol)に匹敵するものである<sup>13)</sup>。

図 2. 1 より、ニトロ基を持ったスチリルピリジニウムカチオンの構造は、平面構造であるが、その一電子還元体であるスチリルピリジニルラジカルの分子構造も平面構造であった。PM3(Parametric Method: 帝人(株)SPARTAN)による分子構造を図 4. 11 に示す。本研究におけるダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、電子受容性のスチリルピリジニウムカチオンと電子供与性であるその中性ラジカルの電子的相互作用を助ける広い範囲にわたり電荷が非局在化する長く平面的な構造によるものと予想される。

Hunter は、いわゆる  $\pi - \pi$  相互作用が静電的に支配され、置換基が二つの強い電子吸引力であるとき、電子的相互作用を助けることを報告している<sup>28)</sup>。ニトロ基を持ったスチリルピリジニウムは、ニトロ基とピリジニウムという二つの強い電子吸引力を持っており、スチリルピリジニルラジカルは、電子吸引力のニトロ基を一つ持っている。このような電子吸引力の高いニトロ基は、極低濃度においてもダイマーラジカルカチオンの形成を容易にさせると思われる。このことから、シアノ基やトリフルオロメチル基を持ったスチリルピリジニウムにおいて、ラジカルやダイマーラジカルカチオンによる CR バンドが定常的に観測されなかったのは、電子吸引力が低いためと考えられる。

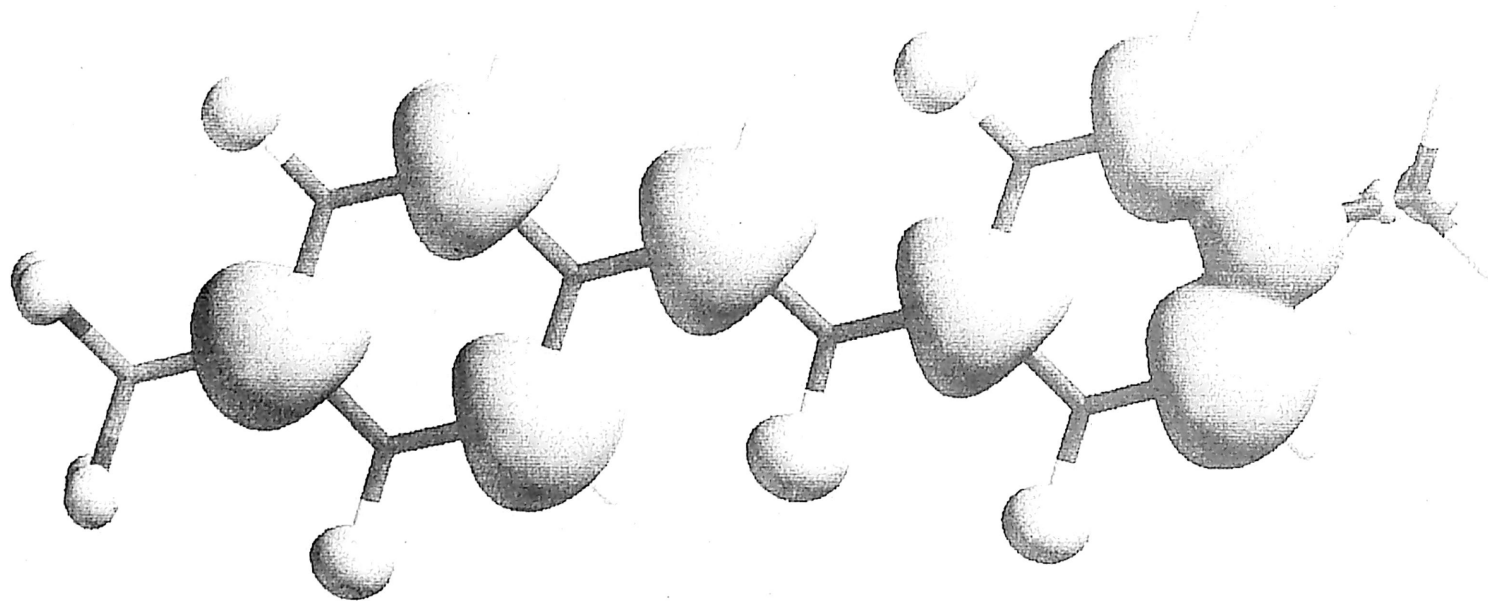


図4.11 PM3による1-メチル-4-(4-ニトロスチリル)ピリジニルラジカル分子構造

#### 4.5 電荷分離後の変化

前節では、光誘起電子移動反応により生成するスチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンについての検討を行った。本節では、このスチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの生成後の挙動について述べる。

NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> (0.5 mM)の DME 溶液に 60 秒光照射後、室温で暗室下において、溶液の色はピンク色から青色になった。このときの吸収スペクトルの変化を図 4.12 に示す。これより CR バンドは減衰していくのがわかる。このとき、950 nm での吸光度の逆数の変化を図 4.13 に示す。これから、約 20 分まではほぼ二次反応的に従い減衰していくことがわかる。

このとき ESR スペクトルのシグナル強度も同様に二次反応に従い減衰していった(図 4.14)。これらは、ダイマーラジカルカチオンの減衰を示している。

また、これに対応するように 630 nm の新たな吸収が増加していった。この 630 nm の吸収は、図 4.8 における長時間光照射を行ったときに生じたものと同じものである。したがって、この結果は 630 nm の吸収がダイマーラジカルカチオンの分子間反応によることを強く示唆している。よって 630 nm の種は、ニトロスチリルピリジニルラジカルの反磁性ダイマーによる J-like 会合に帰属される<sup>4)</sup>。これらの結果から、ニトロスチリルピリジニルラジカルは、会合する強い傾向があるといえる。

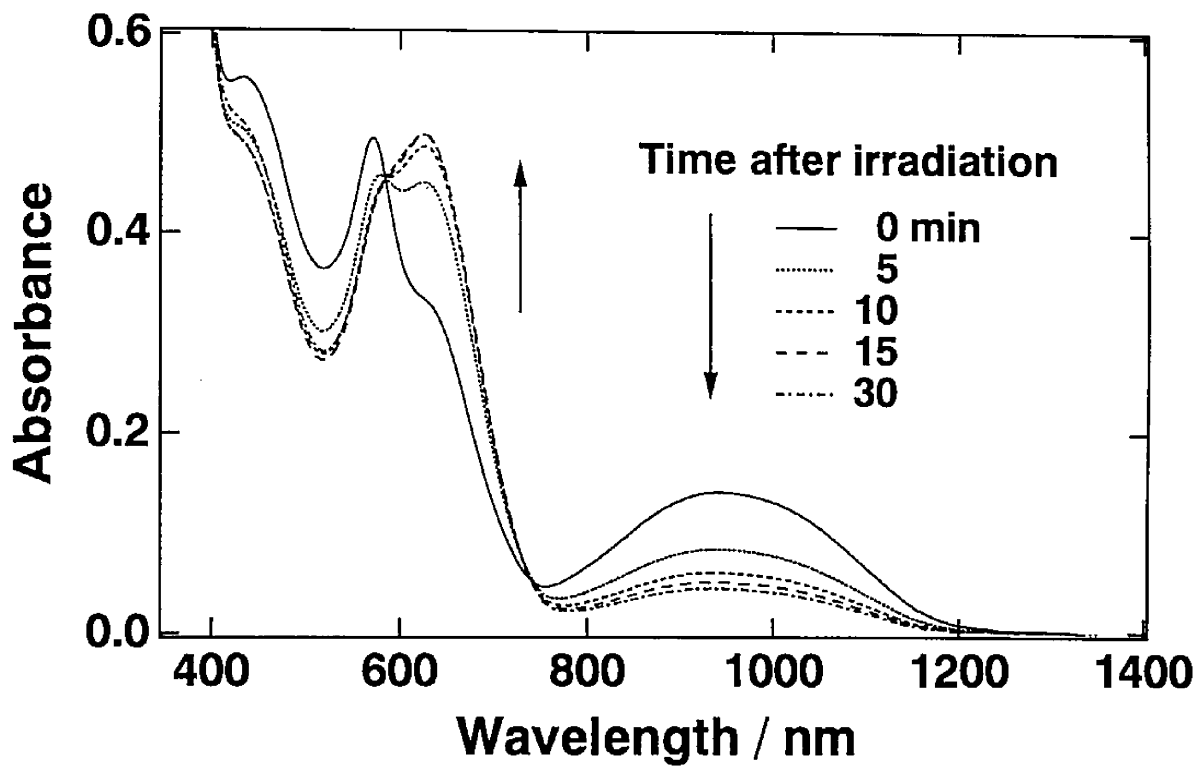


図4.12 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射後、暗室下での吸収スペクトル変化

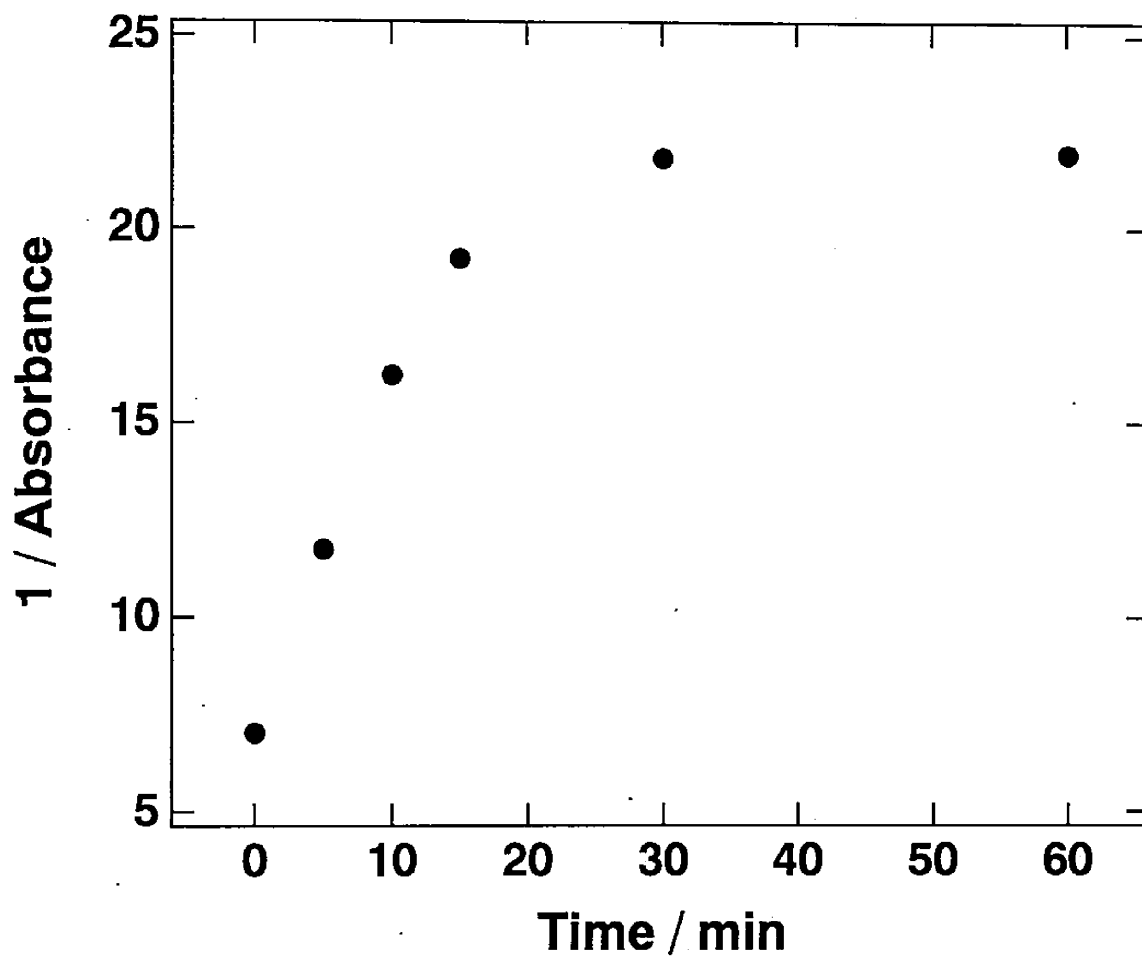


図4.13 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射後、暗室下での吸光度(950 nm)経時変化

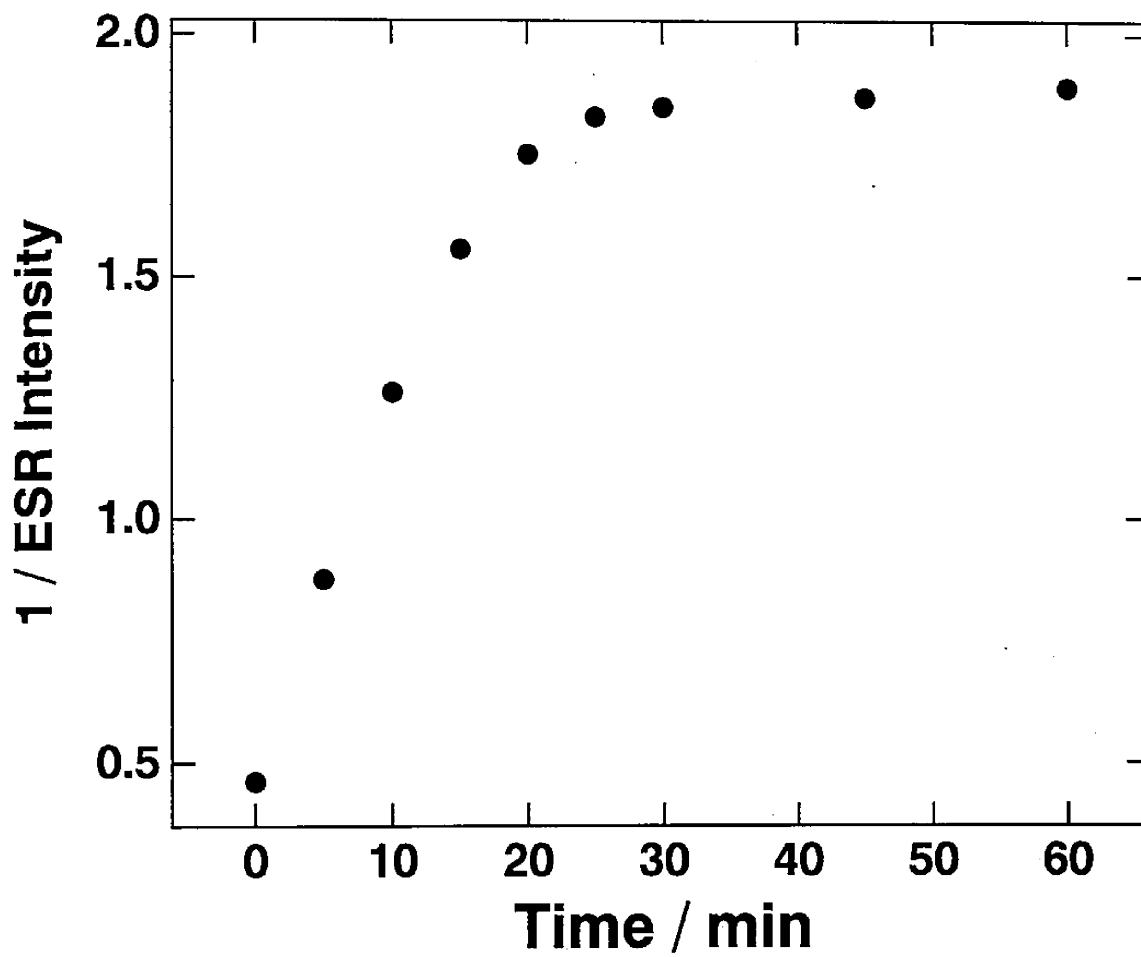


図4.14 NS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の60秒光照射後、暗室下でのESR強度経時変化



#### 4.6 まとめ

本章では、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩のイオン対 CT 錯体の CT 吸収帯励起による光誘起電子移動反応とそれに基づく種々の反応について検討を行った。

電子吸引性の低い置換基を有する  $FS^+TPB^-$ ,  $CS^+TPB^-$  塩では、ほとんど変化がなかったが、電子吸引性の高いニトロ基を有する  $NS^+TPB^-$  塩では、室温、低極性有機溶液中において、光誘起電子移動反応により非常に安定なスチリルピリジニルラジカルが生じた。この光生成ラジカルの安定性は、電子吸引性の高い置換基の導入による電子の非局在化によるものである。また、対アニオン  $TPB^-$  の一電子酸化後の分解が、 $TPB$  ラジカルへの逆電子移動を禁じていると考えられる。

近赤外域にダイマーラジカルカチオンの生成による電荷共鳴吸収帯(CR バンド)が、定常的に観測された。このダイマーラジカルカチオンは、光生成の中性ラジカルとカチオンとの電子的相互作用によるものである。このような、室温溶液中で定常状態でダイマーラジカルカチオンが観測されたことは、これまで例がなく初めてのケースである。また、ダイマーラジカルカチオンの安定化エネルギーは、これまでに報告された縮環芳香族化合物に比べて非常に大きいものであった。本研究におけるダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、電子受容性のスチリルピリジニウムカチオンと電子供与性である中性ラジカルの電子的相互作用を助ける広い範囲にわたり電荷が非局在化する長く平面的な構造によると考えられる。

また、ラジカルおよびダイマーラジカルカチオン生成後には、複雑な吸収スペクトル変化が生じた。これは、生成したスチリルピリジニルラジカルが、反

磁性ダイマー等を生じる強い会合性があることを示唆している。

## 参考文献

- 1) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 811 (1952).
- 2) T. Nagamura, H. Kawai, T. Ichihara and H. Sakaguchi, *Synth. Metals*, 71, 2069 (1995).
- 3) T. Nagamura, A. Tanaka, H. Kawai and H. Sakaguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 599 (1993).
- 4) H. Kawai and T. Nagamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 267, 235 (1995).
- 5) T. Nagamura, T. Ichihara and H. Kawai, *J. Phys. Chem.*, 100, 9370 (1996).
- 6) H. Görner, *J. Phys. Chem.*, 89, 4112 (1985).
- 7) P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogoski and B. E. Babb, *J. Org. Chem.*, 36, 544 (1971).
- 8) I. C. Lewis and L. S. Singer, *J. Chem. Phys.*, 43, 2712 (1965).
- 9) B. Badger, B. Brocklehurst and R. D. Russell, *Chem. Phys. Lett.* 1, 122 (1967).
- 10) H. van Willigen, E. de Boer, J. T. Cooper and W. F. Forbes, *J. Chem. Phys.*, 49, 1190 (1968).
- 11) O. W. Howarth and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 52, 6258 (1970).
- 12) A. Kira, S. Arai and M. Imamura, *J. Chem. Phys.*, 54, 4890 (1971).
- 13) R. E. Büler and W. Funk, *J. Phys. Chem.*, 79, 2098 (1975).
- 14) A. Kira, T. Nakamura and M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.*, 54, 582 (1978).
- 15) A. Kira and M. Imamura, *J. Phys. Chem.*, 83, 2267 (1979).
- 16) M. Yamamoto, Y. Tsujii and A. Tsuchida, *Chem. Phys. Lett.*, 154, 559 (1989).
- 17) A. Tsuchida, Y. Tsujii, S. Ito, M. Yamamoto, and Y. Wada, *J. Phys. Chem.*, 93, 1244 (1989).

- 18) Y. Tsujii, K. Takami, A. Tsuchida, S. Ito, Y. Onogi and M. Yamamoto, *Polym. J.*, 22, 319(1990).
- 19) Y. Tsujii, A. Tsuchida, Y. Onogi and M. Yamamoto, *Macromolecules*, 23, 4019 (1990).
- 20) Y. Tsujii, A. Tsuchida, S. Ito and M. Yamamoto, *Macromolecules*, 24, 4061 (1991).
- 21) A. Tsuchida, Y. Tsujii, M. Ohoka and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, 95, 5797 (1991).
- 22) A. Tsuchida and M. Yamamoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 65, 53 (1992).
- 23) A. Tsuchida, H. Takamura and M. Yamamoto, *Chem. Phys. Lett.*, 198, 193 (1992).
- 24) A. Tsuchida, T. Ikawa, M. Yamamoto, A. Ishida and S. Takamuku, *J. Phys. Chem.*, 99, 14793 (1995).
- 25) A. Ishitani, S. Nagakura, *Mol. Phys.*, 12, 1 (1967).
- 26) M. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4750 (1971).
- 27) E. M. Kosower and J. L. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5524 (1964).
- 28) C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1584 (1993).

## 第5章 スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の

### 光誘起電子移動反応のダイナミクス

#### 5.1 序

前章までに、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩が、CT相互作用することを明らかにし、そのCT吸収帯を光励起することにより光誘起電子移動反応が生じ、スチリルピリジニルラジカルとダイマーラジカルカチオンが生成することを述べた。

イオン対電荷移動(IPCT)錯体の光励起状態は、前章で述べたようにCT吸収の定義から電荷分離状態と考えられるので、光誘起電子移動反応は極めて速いと思われる。

本章では、この光誘起電子移動反応に基づくラジカルおよびダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程について、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシス法を用いた時間分解分光による検討を行った。また、この結果に分子軌道計算の結果を併せて検討を行う。

## 5.2 フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスの光学系

測定に用いた光学系を図 5. 1 に示す<sup>1)</sup>. Nd: YAG レーザーの第二高調波(532 nm; 10 Hz)により再生増幅された Ti:サファイアーレーザーの 800 nm の光の半値幅は, 200 - 250 fs であった. この 800 nm の光を非線形結晶 BBO に通過させ, 発生した第二高調波(400 nm, 20  $\mu$ J / pulse)により, 4 mm の石英セル中の試料を励起した. プロブ光は, BBO 結晶を通過した残りの 800 nm の光を, D<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>O (2 : 1)が入ったセルに集光させて得た. 励起パルス(400 nm)の全パルス幅は, メタノール中でのマラカイトグリーンの過渡ブリーチングにより, 約 1 ピコ秒と決定された. 過渡吸収スペクトルとそのダイナミクスは, 光学ディレイを用いて, 紫外可視域にはデュアル MOS フォトダイオードアレイ(浜松ホトニクス; C6140)を, 近赤外域には InGaAs(浜松ホトニクス; C5890-256)を装着したマルチチャンネル検出器(Photonic Multi-channel Analyzer; 浜松ホトニクス; PMA-50)システムにより検出を行った. プロブ光は, 20 回の積算を行った.

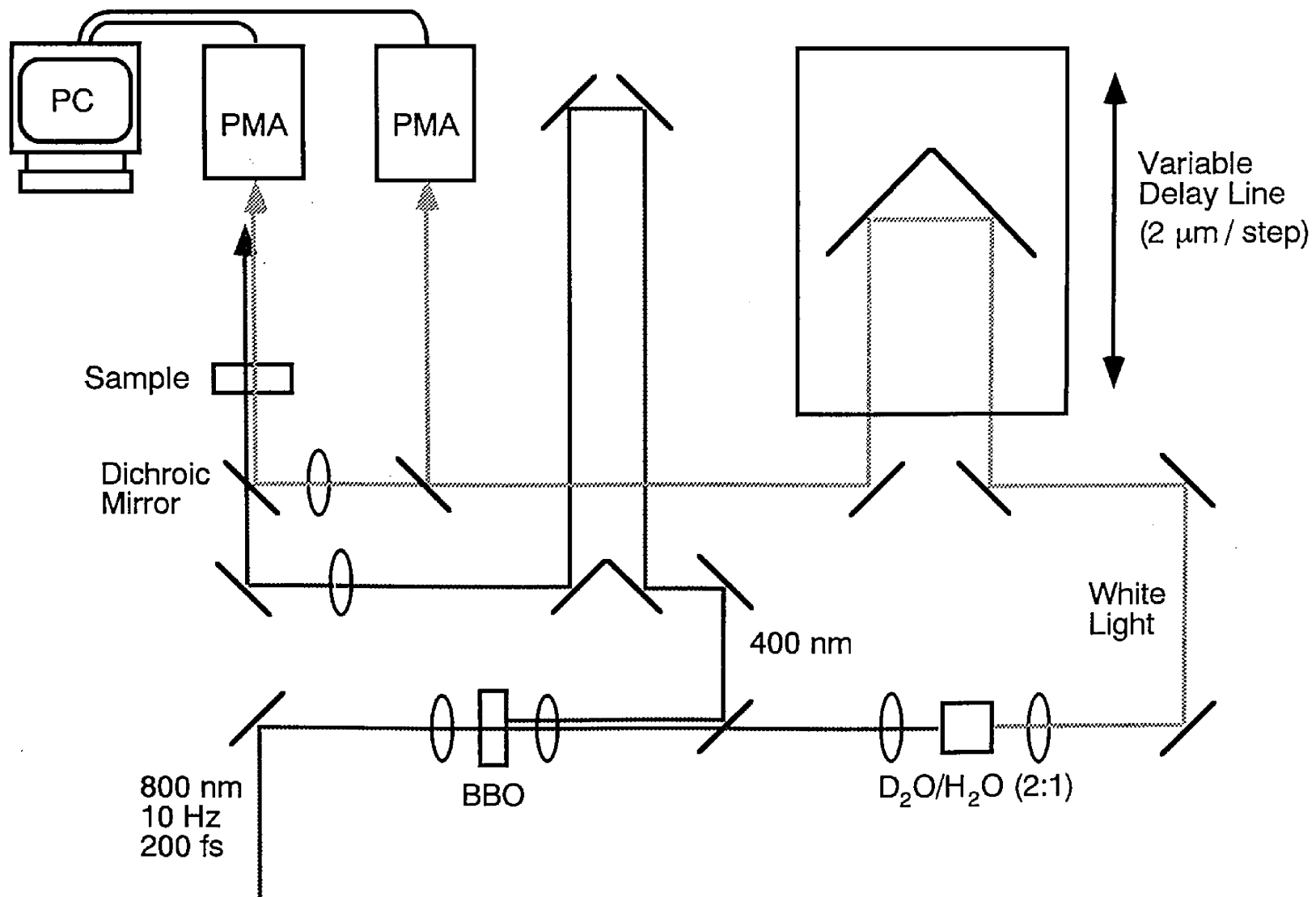


図5.1 フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシスの光学系

### 5.3 NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>の過渡吸収スペクトル変化

#### (a) 可視域の過渡吸収スペクトル変化

NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液(5.0 mM)を、400 nm のフェムト秒レーザーで励起した。このときの可視域の時間分解過渡吸収スペクトルの変化を図 5. 2 に示す。光励起直後に 580 nm にピークをもつ過渡吸収が観測された。この吸収は、定常光照射によって観測された吸収スペクトル<sup>2,4)</sup>と一致したことから、ニトロスチリルピリジニルラジカルに帰属された。

この 580 nm における過渡吸光度変化を、図 5. 3 に示す。フェムト秒レーザーシステムの時間分解能に相当する 1 ps 以下で非常に速く立ち上がっていることがわかる。したがって、スチリルピリジニルラジカルは、ドナーである TPB<sup>-</sup>からアクセプターである NS<sup>+</sup>への光誘起電子移動によりサブピコ秒で生成したといえる。この系における非常に速い光応答は、CT 吸収帯励起によって達せられたものであり、励起状態において直ちに電荷分離種を生成することを示している。これと同様なことが 4,4'-ビピリジニウム塩の CT 錯体においても観測されている<sup>1)</sup>。

#### (b) 近赤外域の過渡吸収スペクトル変化

同じく NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液(5.0 mM)を 400 nm のフェムト秒レーザーで励起したときの近赤外域の時間分解過渡吸収スペクトル変化を、図 5. 4 に示す。定常光照射のときと同様な吸収スペクトル変化が観測された。このことから、この近赤外域の吸収は、ダイマーラジカルカチオンによる CR バンドに帰属される<sup>2,4)</sup>。



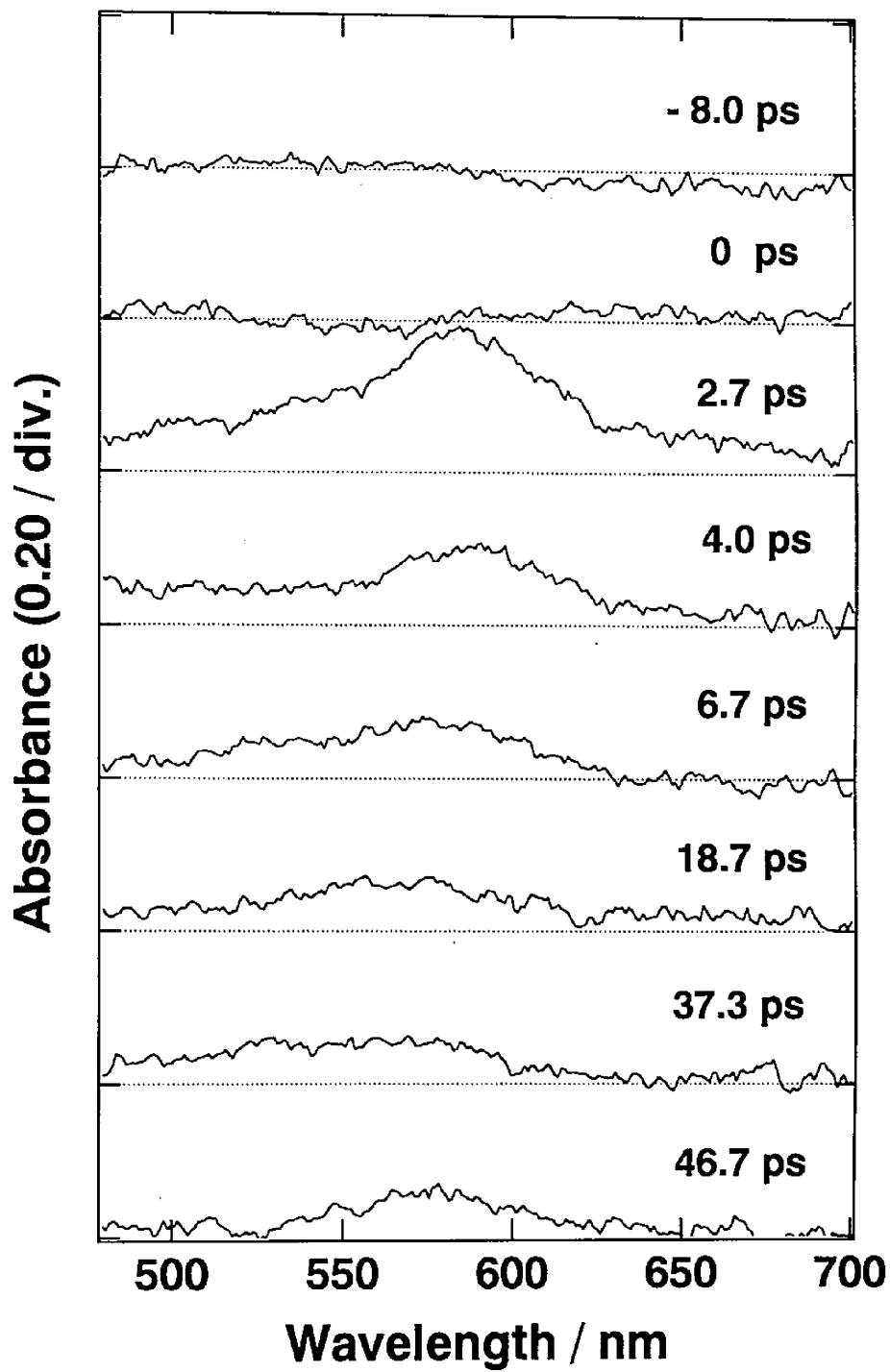


図5.2 NS+TPB-DME溶液(5.0 mM)の過渡吸収スペクトル変化

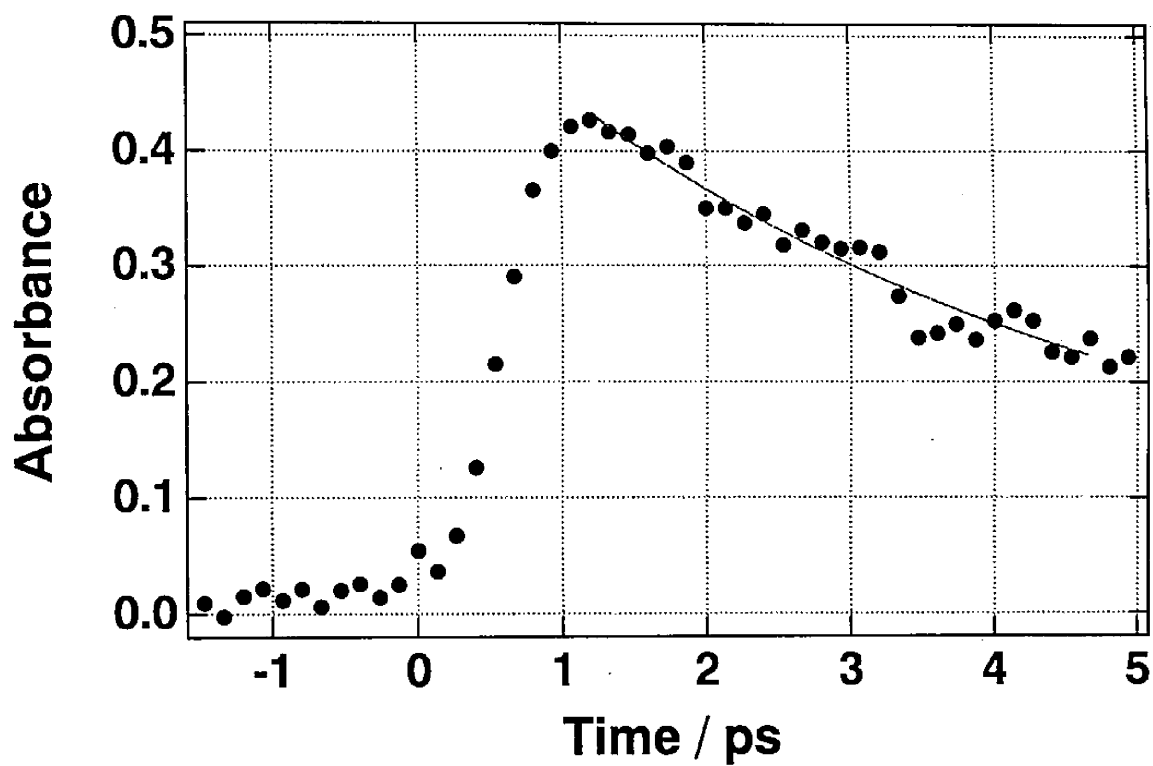


図5.3 NS+TPB- DME溶液(5.0 mM)の過渡吸光度変化(580 nm)

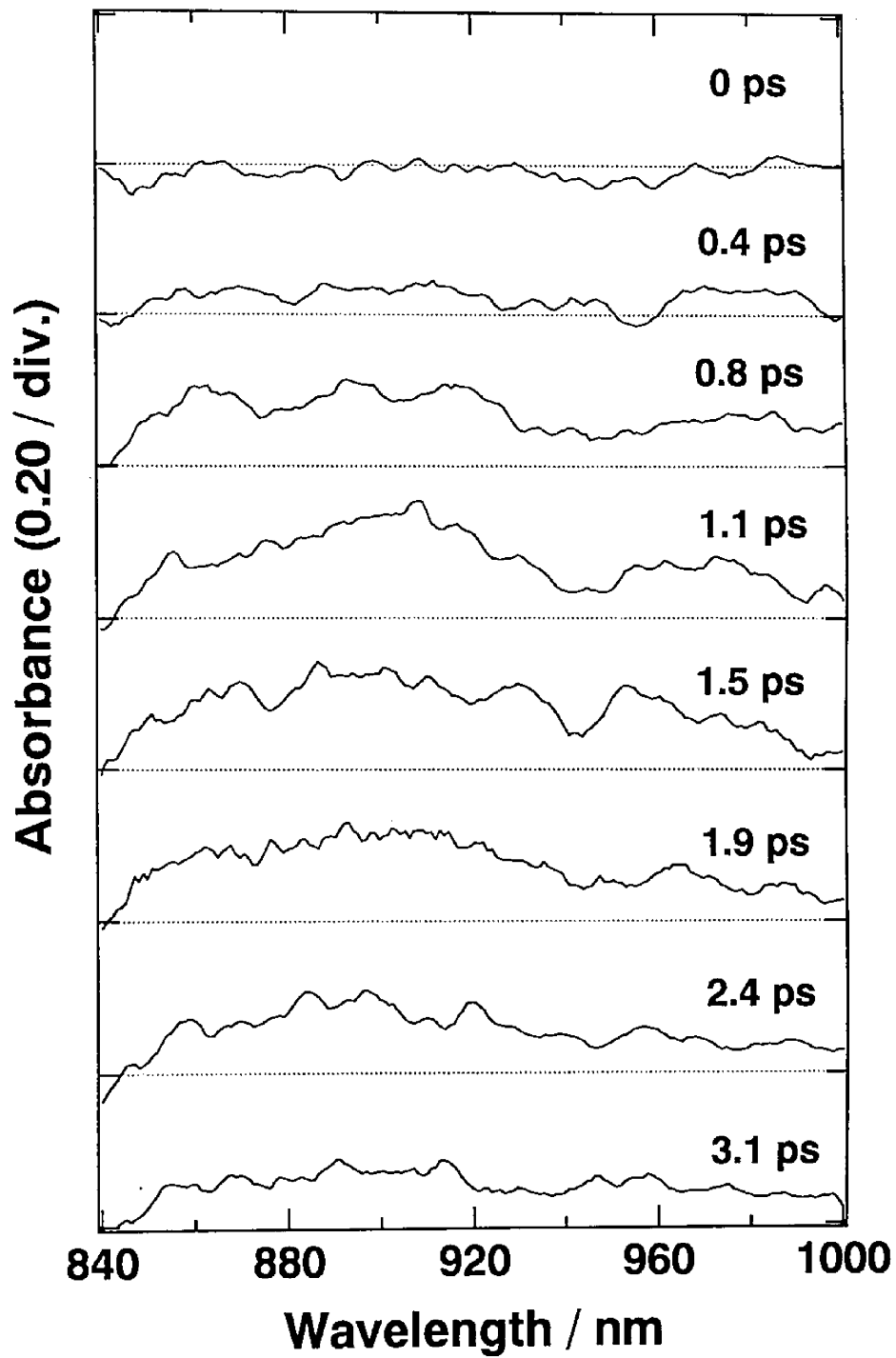


図5.4 NS+TPB-DME溶液(5.0 mM)の過渡吸収スペクトル変化

この 900 nm における過渡吸光度変化を図 5. 5 に示す。これもまた、1 ps 以下で非常に速く立ち上がっており、図 5. 3 に示すような光誘起電子移動と同じくらい速い。この結果より、ダイマーラジカルカチオンの形成がラジカルの生成とほぼ同じように非常に速く起きていることがわかる。この CR バンドの非常に速い生成は、光生成スチリルピリジニルラジカルとスチリルピリジニウムカチオン間の電子的相互作用が拡散過程によらないことを示している。

なお、DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液(0.5 mM)でも、同様な過渡吸光度変化が可視域(650 nm)および近赤外域(960 nm)いずれにおいても観測された(図 5. 6)。

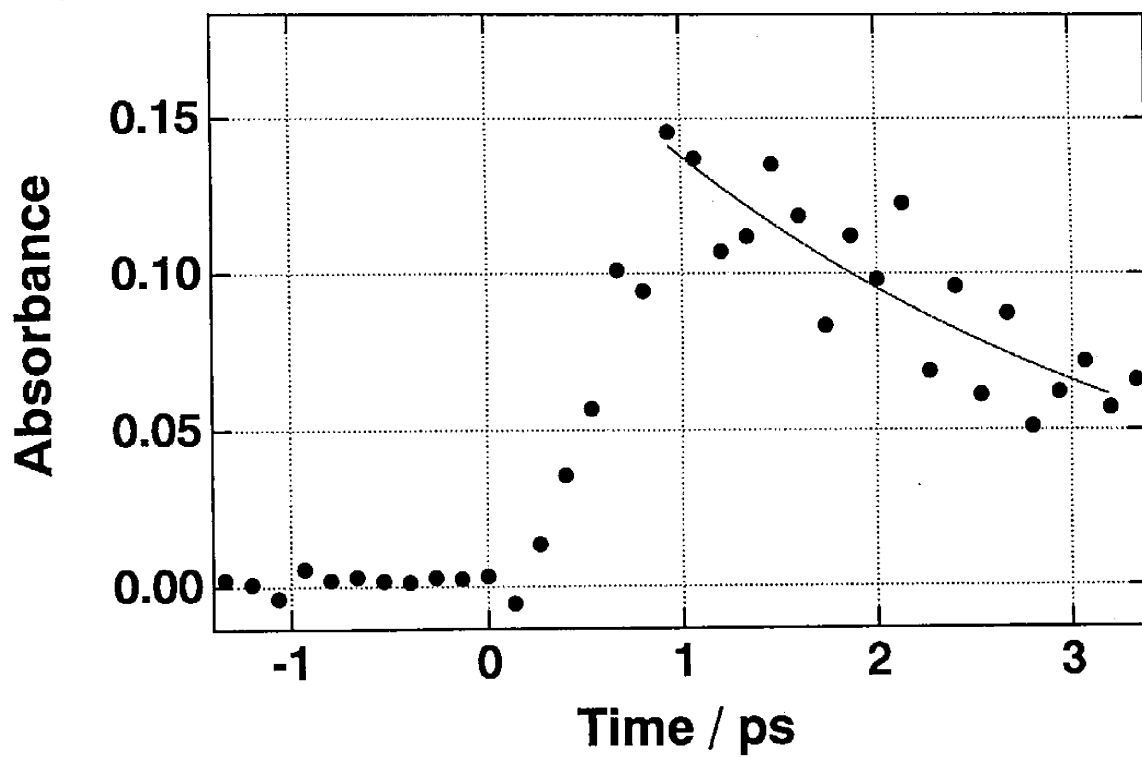


図5.5 NS+TPB-DME溶液(5.0 mM)の過渡吸光度変化(900 nm)

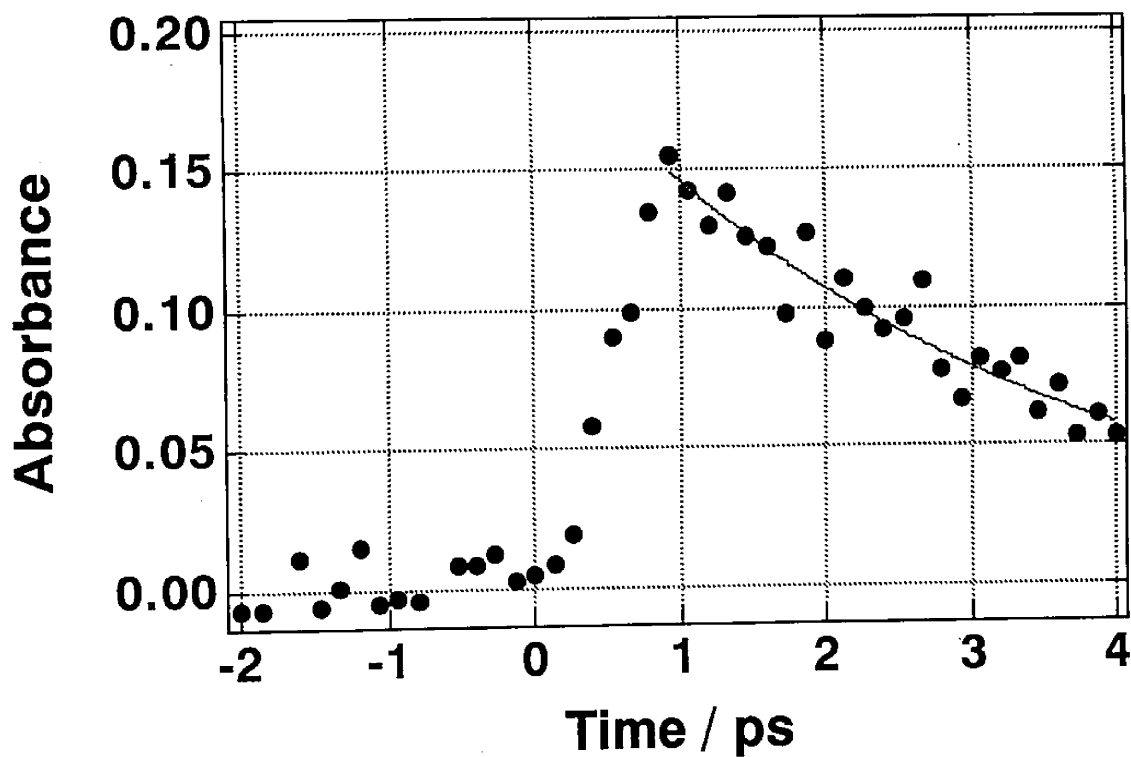
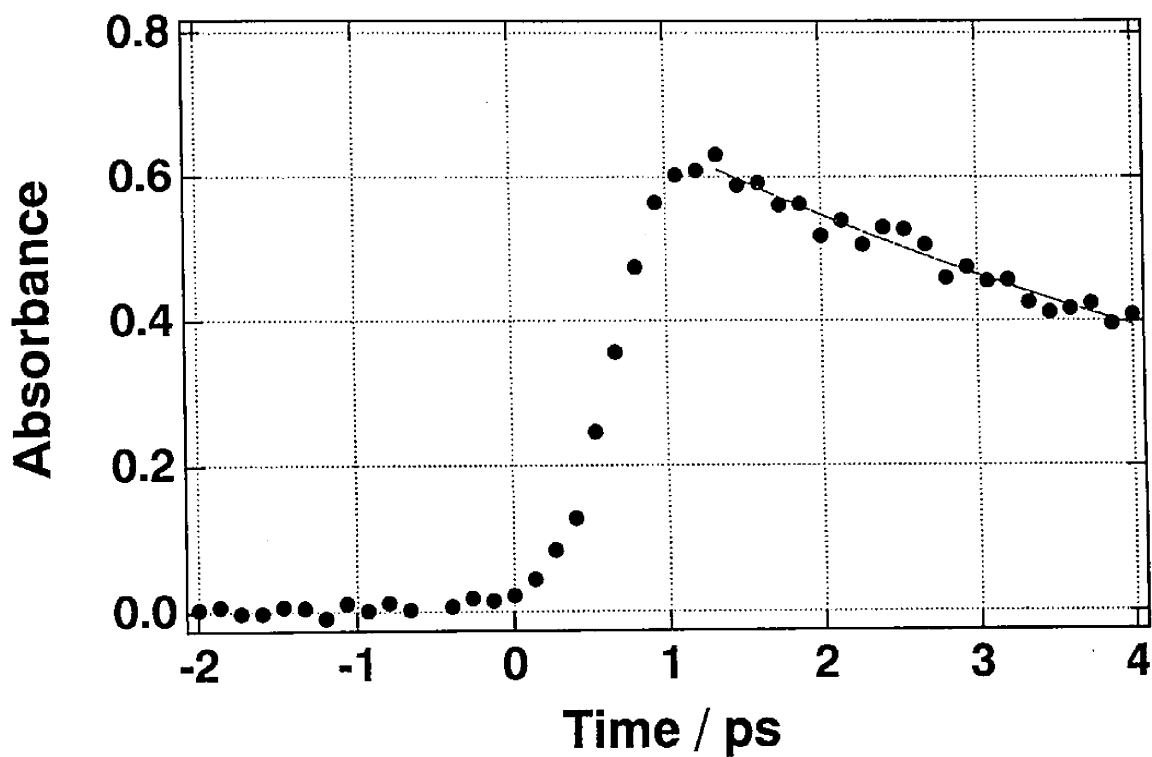


図5.6 DCS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の過渡吸光度変化；  
650 nm(上), 960 nm(下)

#### 5.4 MOPACによるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の構造最適化

励起前の  $\text{NS}^+\text{TPB}^-$  及び  $\text{DCS}^+\text{TPB}^-$  の DME 溶液(0.05~5.0 mM)の吸収スペクトルにおいて、シフトやブロードニングは観測されなかった<sup>3),5)</sup>。これは明らかに光誘起電子移動前の基底状態では、スチリルピリジニウムクロモフォア間での電子的相互作用はないことを示している。

$\text{NS}^+\text{TPB}^-$  のそれぞれのイオンについて、MOPAC(CAChe, Ver. 3.0)により構造最適化を行った後、二つのイオン対の構造最適化を MM2(molecular mechanics) 計算で求めた。この最小エネルギー配置図を図 5.7 に示す。この計算結果より、二つのスチリルピリジニウムカチオンが、バルキーな  $\text{TPB}^-$  アニオンを介して A—D—A 型の錯体を形成していると予想される。そして、二つのスチリルピリジニウムカチオンは、 $\text{NS}^+$  では 5.3 Å,  $\text{DCS}^+$  では 5.7 Å の距離でほぼ face-to-face で位置している。この程度の距離ならばスチリルピリジニウムクロモフォア間の電子的相互作用は、ほとんどないと予想される。

IPCT 吸収帯を励起すると  $\text{TPB}^-$  から  $\text{NS}^+$  (または  $\text{DCS}^+$ ) への光誘起電子移動が起こり、正に荷電していた  $\text{NS}^+$  (または  $\text{DCS}^+$ ) 分子は中性になる。そして、スチリルピリジニウムカチオン間のクーロン斥力は減少し、CT 相互作用がドナーであるスチリルピリジニルラジカルとアクセプターであるスチリルピリジニウムカチオンの間で働く。このような状態が、非常に速い CR バンドの生成に寄与していると思われる。

拡散によらない分子間の電子移動は、無極性溶媒中でイオン対として自己会合したブチルトリス-*p-t*-ブチルフェニルボレートアニオンから励起された  $N,N'$ -ジエチル-2,2'-シアニンカチオンへの電子移動が報告されている<sup>6)</sup>。

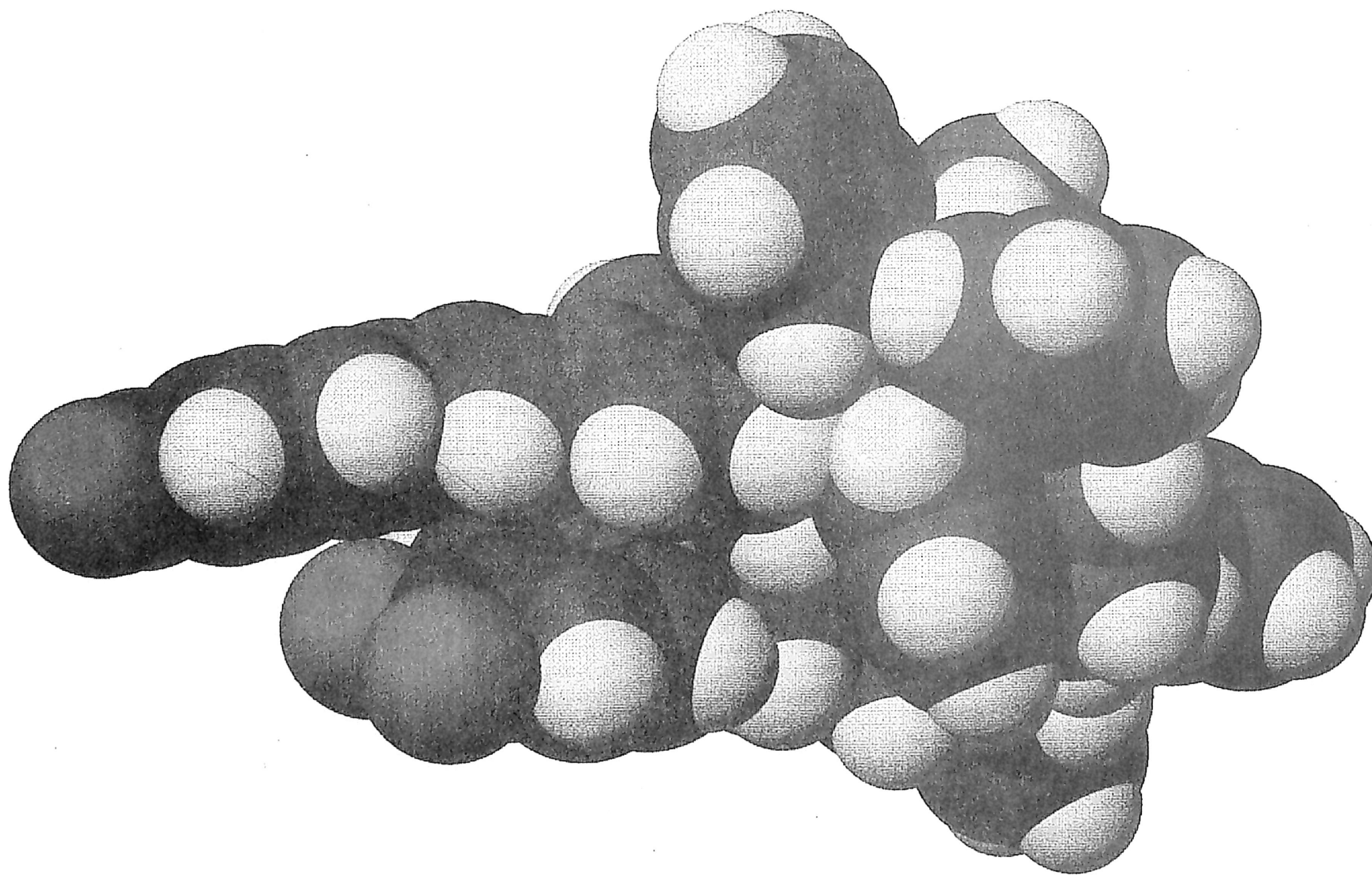


図5. 7(a) MM2による2つの $\text{NS}^+\text{TPB}^-$ 塩の最小エネルギー配置図



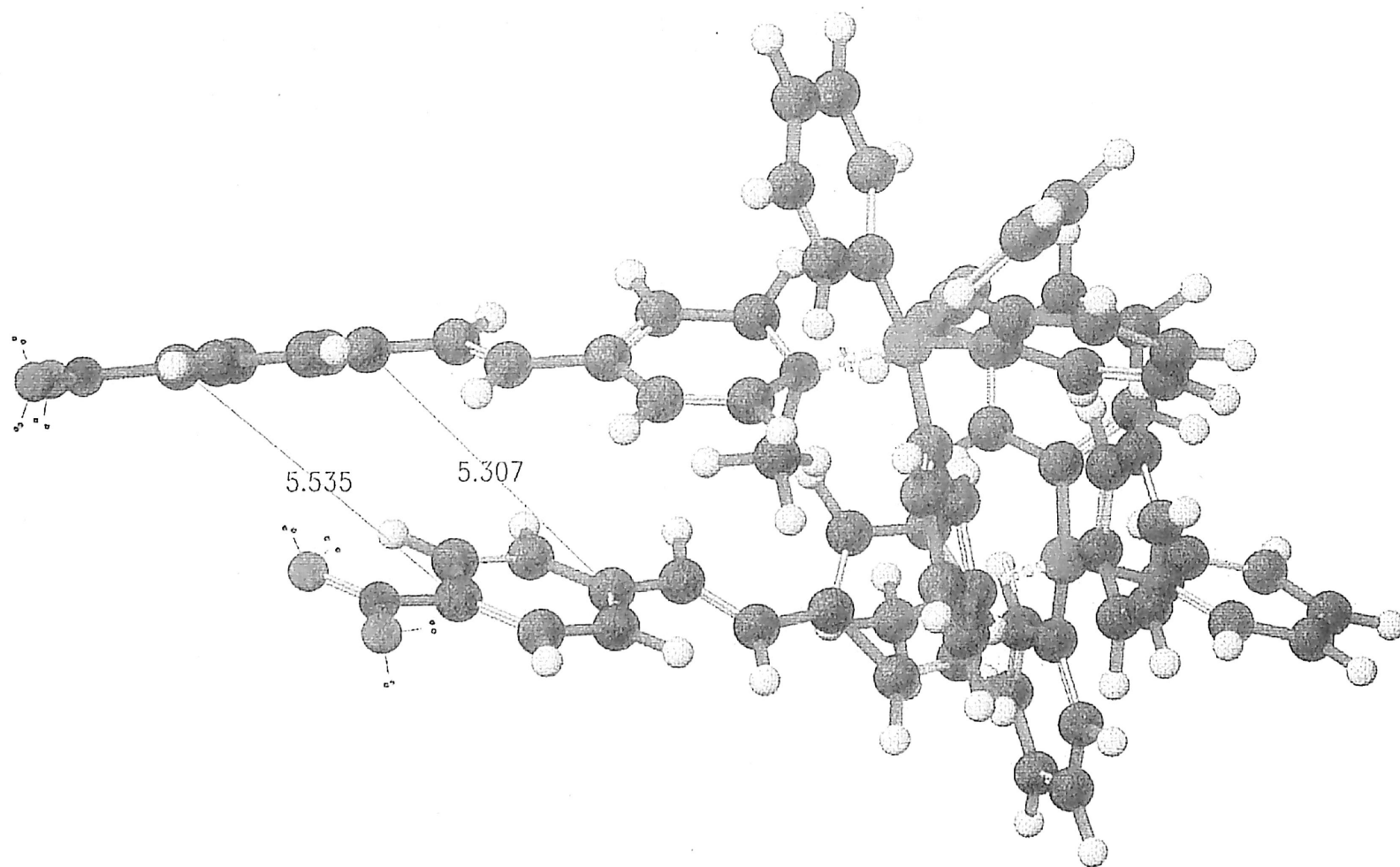


図5.7(b) MM2による2つのNS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>塩の最小エネルギー配置図

## 5.5 可視及び近赤外域の過渡吸収減衰過程

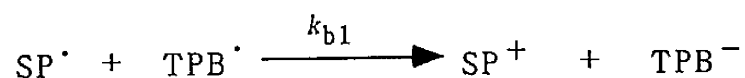
NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>において可視域の 580 nm の過渡吸収は、二つの指数関数に従い減衰した。一方、近赤外域の過渡吸収は、一つの指数関数に従い減衰した。また、DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>においても同様なことが観測された。NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>と DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>で観測された寿命を表 5.1 に示す。

表 5.1 NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>, DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>の過渡吸収の寿命

Compounds	$\tau_{1/e} / \text{ps}$		
		visible	near-infrared
NS <sup>+</sup> TPB <sup>-</sup>	3.3	11.4 <sup>a</sup>	3.3 <sup>b</sup>
DCS <sup>+</sup> TPB <sup>-</sup>	3.8	17.4 <sup>c</sup>	3.2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> 580 nm, <sup>b</sup> 900 nm, <sup>c</sup> 650 nm, <sup>d</sup> 960 nm

ここで減衰過程の機構を考えてみる。モノマーのスチリルピリジニルラジカルでは、TPB ラジカルへの逆電子移動が起きると考えられる。このとき、特異的な可視域の吸収が減衰する。減衰しきらないでラジカルとして残っている成分があるのは、溶媒かごから逃れたスチリルピリジニルラジカルによるものであり、これが定常的に観測される吸収である。



ダイマーラジカルカチオンにおいても、同様な逆電子移動が生じると考えられる。ここで図 4. 9 より、ダイマーラジカルカチオンは、近赤外域の CR バンドだけでなく、可視域に局所励起吸収帯(LE バンド)を生じることがわかる。この LE バンドは、モノマーラジカルの遷移とほぼ同じであるため、同じ波長域に吸収を生じる。よって、ダイマーラジカルカチオンの逆電子移動による消滅は、近赤外域と可視域の両方の吸収の減衰をもたらす。このことは、可視域の吸収が、モノマーラジカルとダイマーラジカルカチオンの LE バンドの二成分が重なっていることを意味する。

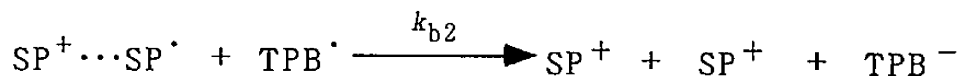


表 5. 1 より、 $\text{NS}^+\text{TPB}^-$ 、 $\text{DCS}^+\text{TPB}^-$ ともに近赤外域の減衰と可視域の速い減衰成分が、ほとんど同じ寿命を与えることがわかる。したがって、可視域の速い減衰成分は、ダイマーラジカルカチオンによるものである。そして、可視域の遅い減衰成分は、モノマーラジカルによるものであるといえる。

## 5.6 逆電子移動速度定数の自由エネルギー変化依存性

モノマーラジカルとダイマーラジカルカチオンの逆電子移動速度の違いは、古典的 Marcus 理論により説明できる。Marcus は電子移動速度( $k$ )と自由エネルギー変化( $-\Delta G^\circ$ )の間に、次のような関係が成り立つことを示している<sup>7),8)</sup>。

$$k = A \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$$
$$\Delta G^\ddagger = \lambda / 4 (1 + \Delta G^\circ / \lambda)^2$$
$$\Delta G^\circ = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}} - e^2 / \epsilon_r R$$

ここで、 $\Delta G^\ddagger$ は電子移動の活性化自由エネルギーを、 $\lambda$ は再配向エネルギーを示す。また、 $e^2 / \epsilon_r R$ は生成したカチオンとアニオンの間の比誘電率 $\epsilon_r$ の溶媒中で距離 $R$ を隔てて存在するときの、静電力による安定化のエネルギーを示す。

$-\Delta G^\circ$ は、酸化還元電位から見積もることができる。酸化還元電位は、飽和カロメル電極(Saturated Calomel Electrode: SCE)を参照電極として、アセトニトリル中でサイクリックボルタモメトリー(NPGS-301; 日厚計測)により測定を行った。NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>とDCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>の酸化還元電位を表 5.2 に示す。

これらの値より、NS ラジカル、DCS ラジカルから TPB ラジカルへの逆電子移動の $-\Delta G^\circ$ は、それぞれ 1.69, 1.61 V と求められる。

表 5.2 酸化還元電位<sup>a</sup>と安定化エネルギー<sup>b</sup>

Compounds	Redox Potentials / V		$\Delta H / eV$
NS <sup>+</sup> TPB <sup>-</sup>	- 0.53	+ 1.16	0.65
DCS <sup>+</sup> TPB <sup>-</sup>	- 0.45	+ 1.16	0.59

<sup>a</sup> vs. NHE ACN 溶液

<sup>b</sup> CR バンドより求められた安定化エネルギー

Miller らは、メチルテトラヒドロフラン溶液中での実験において、自由エネルギー変化( $-\Delta G^\circ$ )と電子移動反応の速度定数( $k$ )の関係曲線のピークが 1.20 eV であることを報告している<sup>9)</sup>。この結果より、同程度の極性である DME 溶液中におけるスチリルピリジニルラジカルから TPB ラジカルへの逆電子移動の $-\Delta G^\circ$ は、Marcus 理論の反転領域にあると予想される。

ダイマーラジカルカチオンの酸化還元電位は、図 4.9 よりモノマーラジカルに比べて安定化エネルギー( $\Delta H$ )の分だけ小さくなる。CR バンドのピーク波長から求められる  $\Delta H$ は、表 5.2 より NS<sup>+</sup>では 0.65 eV(950 nm)、DCS<sup>+</sup>では 0.59 eV(1050 nm)である。したがって、ダイマーラジカルカチオンの酸化還元電位は、それぞれ 1.04, 1.02 V と予想される。

モノマーラジカル、ダイマーラジカルカチオンにおける、 $-\Delta G^\circ$  と逆電子移動反応の速度定数( $k$ )の関係を、図 5.8 に示す。ダイマーラジカルカチオンはモノマーラジカルに対して、 $-\Delta G^\circ$  の値は減少してピーク付近になり、速度定数( $k$ )が大きくなることがわかる。その結果、ダイマーラジカルカチオンから TPB ラジカルへの逆電子移動速度が、モノマーラジカルに比べて速くなったと考えられる。

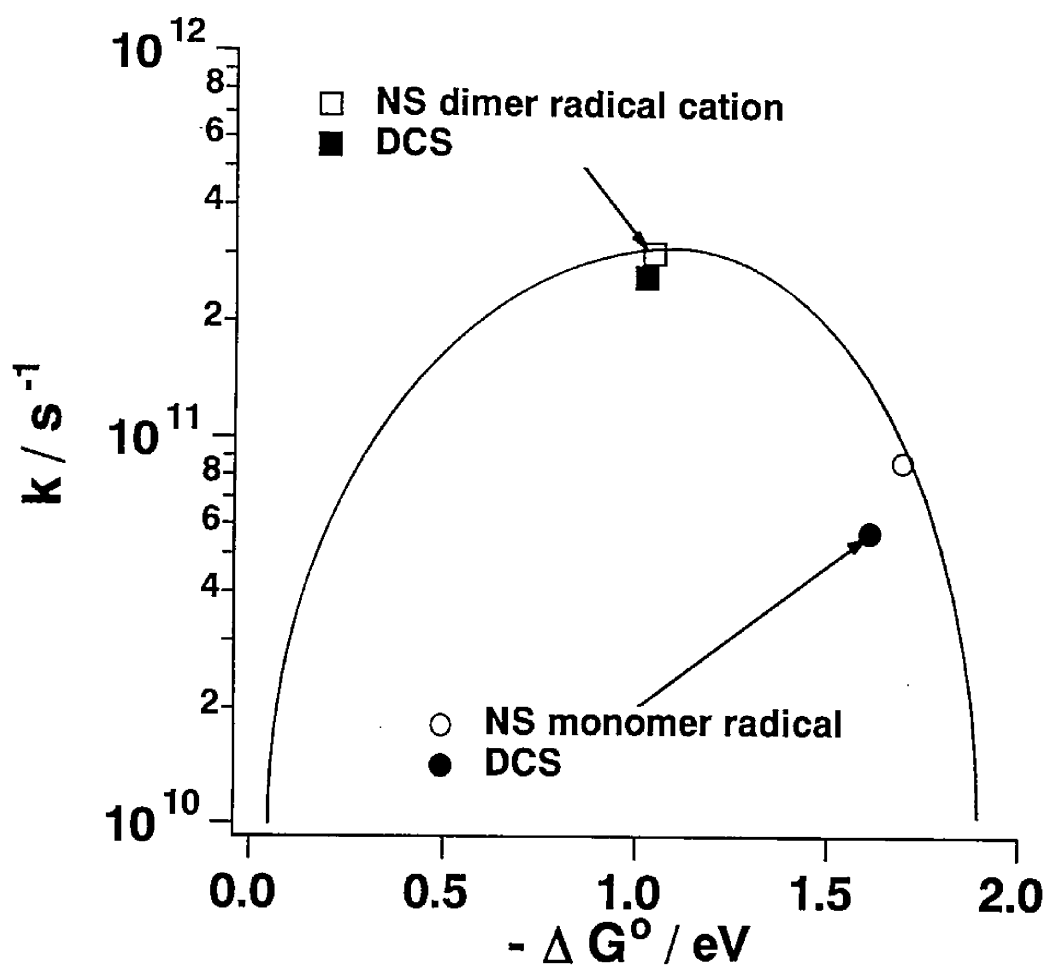


図5.8 自由エネルギー変化( $-\Delta G^\circ$ )と逆電子移動反応の速度定数( $k$ )の関係

## 5.7 DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>の過渡吸収スペクトル変化

### (a) 可視域の過渡吸収スペクトル変化

DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液(0.5 mM)の可視域での時間分解過渡吸収スペクトルの変化を図 5.9 に示す. NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>とは異なり, 光励起直後において DCS ラジカル (650 nm)だけでなく別の吸収ピーク(580 nm)も生じていることが観測された. そして 580 nm のピークの減衰していくにつれて, 過渡吸収スペクトルの形が, 定常光照射時に観測された DCS ラジカルの吸収スペクトルに類似していった.

この 580 nm および 650 nm における過渡吸光度変化を, 図 5.10 に示す. 580 nm の吸収は, 約 50 ps 後にはほとんど消滅している( $\tau_{1/e} = 17.0$  ps)のに対して, 650 nm では 35 %ほど残っているのがわかる.

ここで, 光励起を行った 400 nm には DCS<sup>+</sup>自身の吸収があることから, CT 吸収帯に加えて DCS<sup>+</sup>自身も励起されている. これらのことから 580 nm に観測された吸収は, DCS<sup>+</sup>の励起一重項の吸収によるものと考えられる.

### (b) 近赤外域の過渡吸収スペクトル変化

DCS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup> DME 溶液(0.5 mM)の近赤外域での時間分解過渡吸収スペクトル変化を, 図 5.11 に示す.

このうちの 960 nm および 1050 nm における過渡吸光度変化を, 図 5.12 に示す. 960 nm は速く減衰する成分( $\tau_{1/e} = 3.2$  ps)と減衰しない成分から成り立っているが, 1050 nm では速く減衰する成分( $\tau_{1/e} = 2.8$  ps)と遅く減衰する成分( $\tau_{1/e} = 57.4$  ps)から成り立っている.

DME 溶液中において, 定常光照射のときに 1120 nm のピークと 1000 nm 付近のショルダーの吸収が生じるが, 照射時間が短くしたり溶媒の極性を少し高

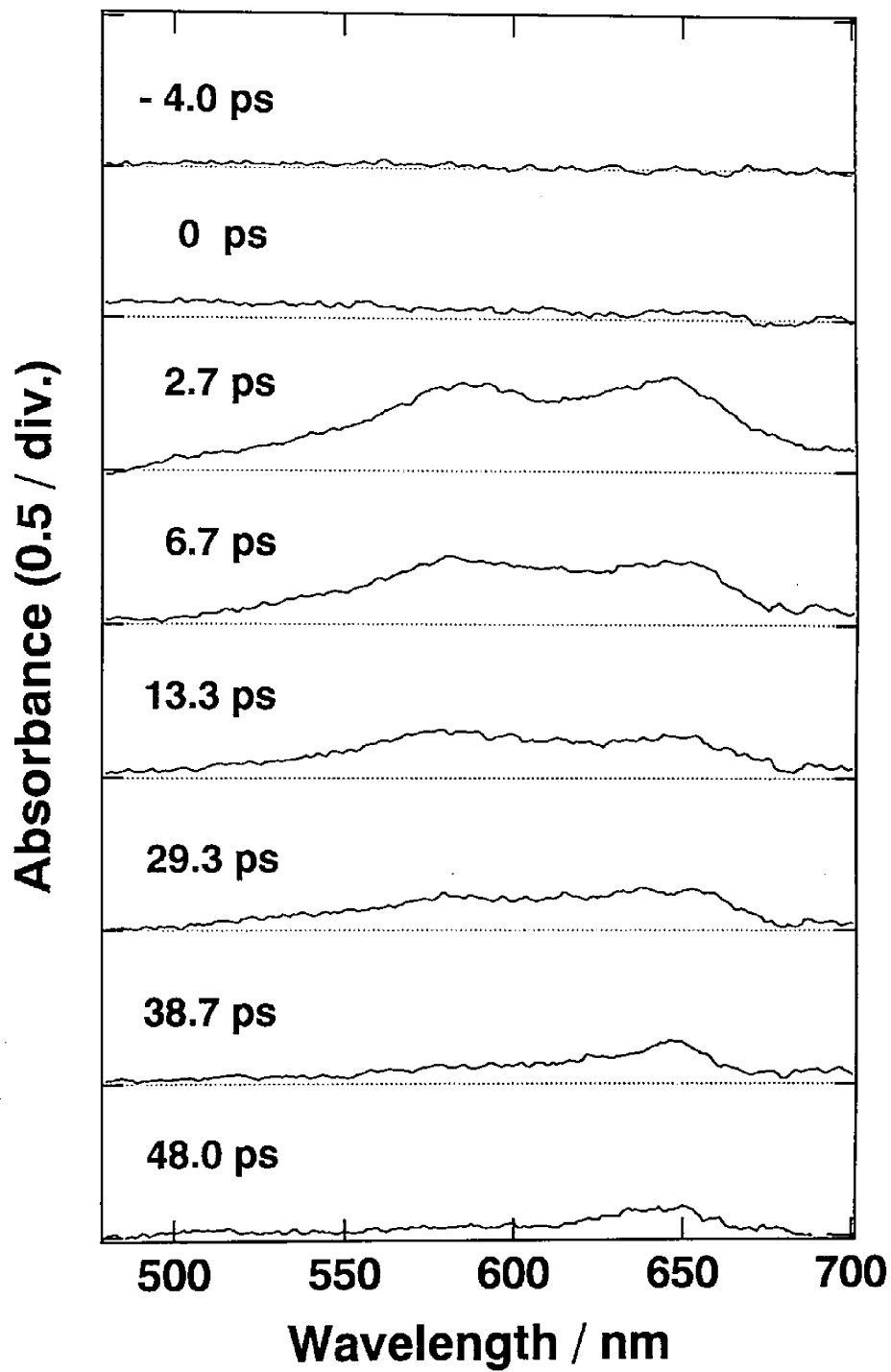


図5.9 DCS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の過渡吸収スペクトル変化



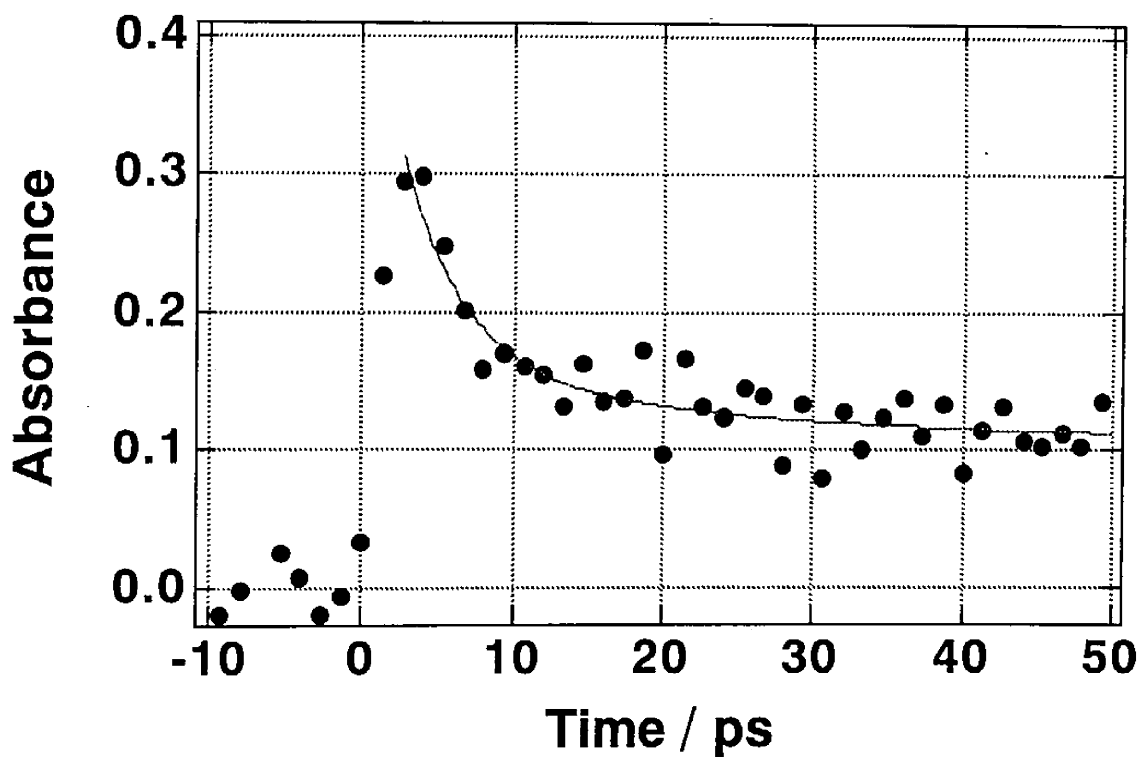
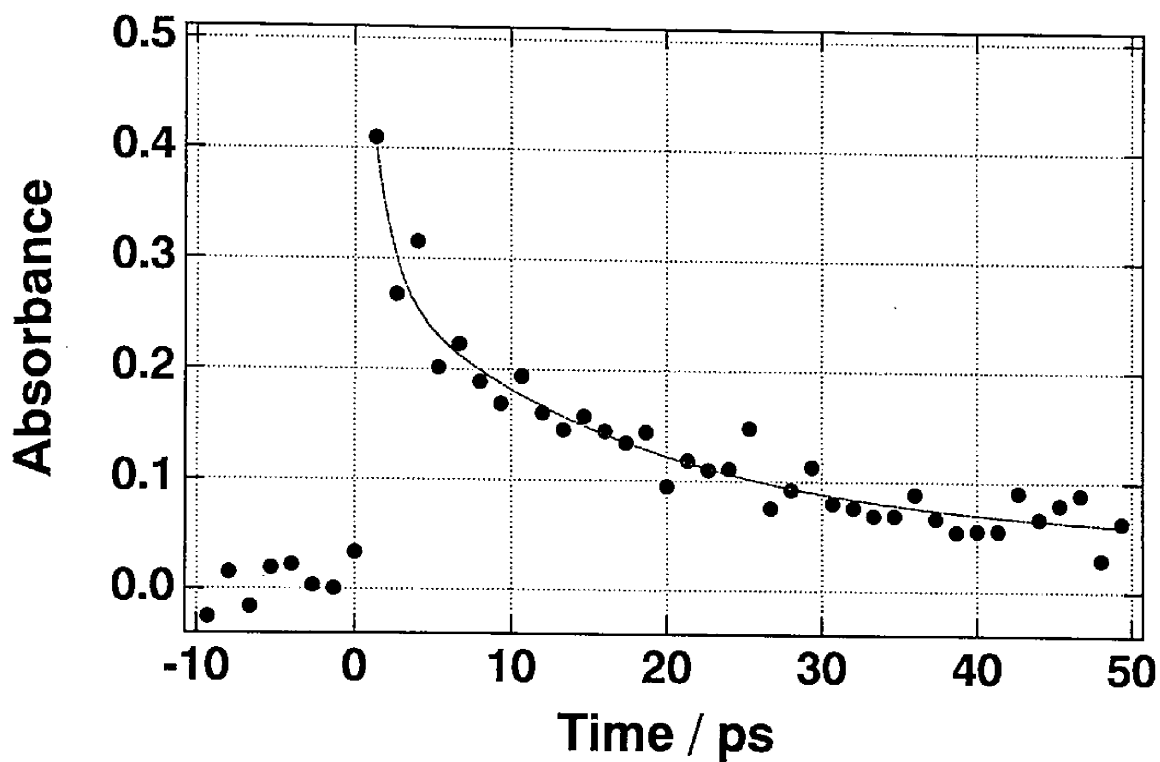


図5.10 DCS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の過渡吸光度変化；  
580 nm(上), 650 nm(下)

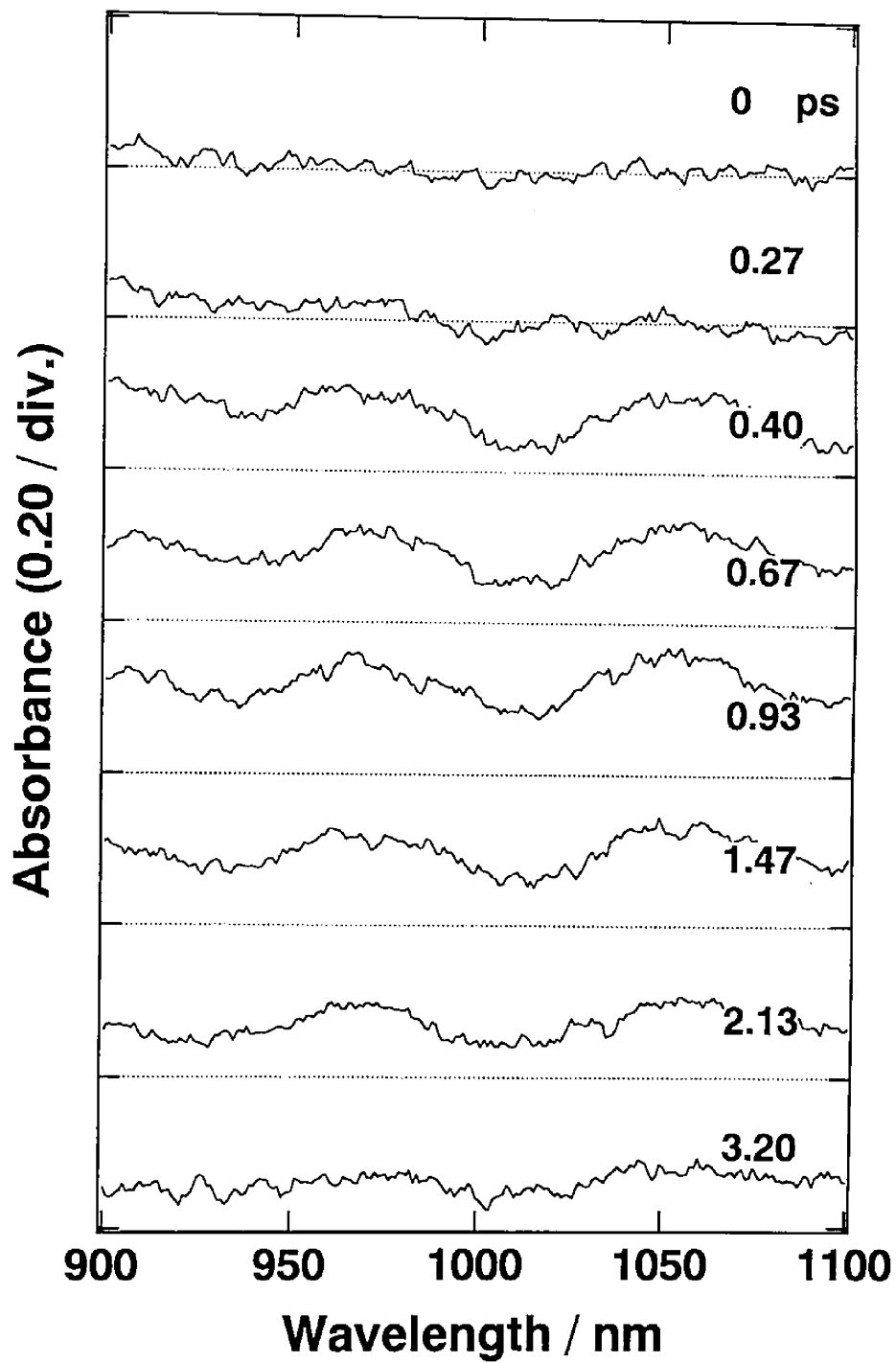


図5.11 DCS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の過渡吸収スペクトル変化

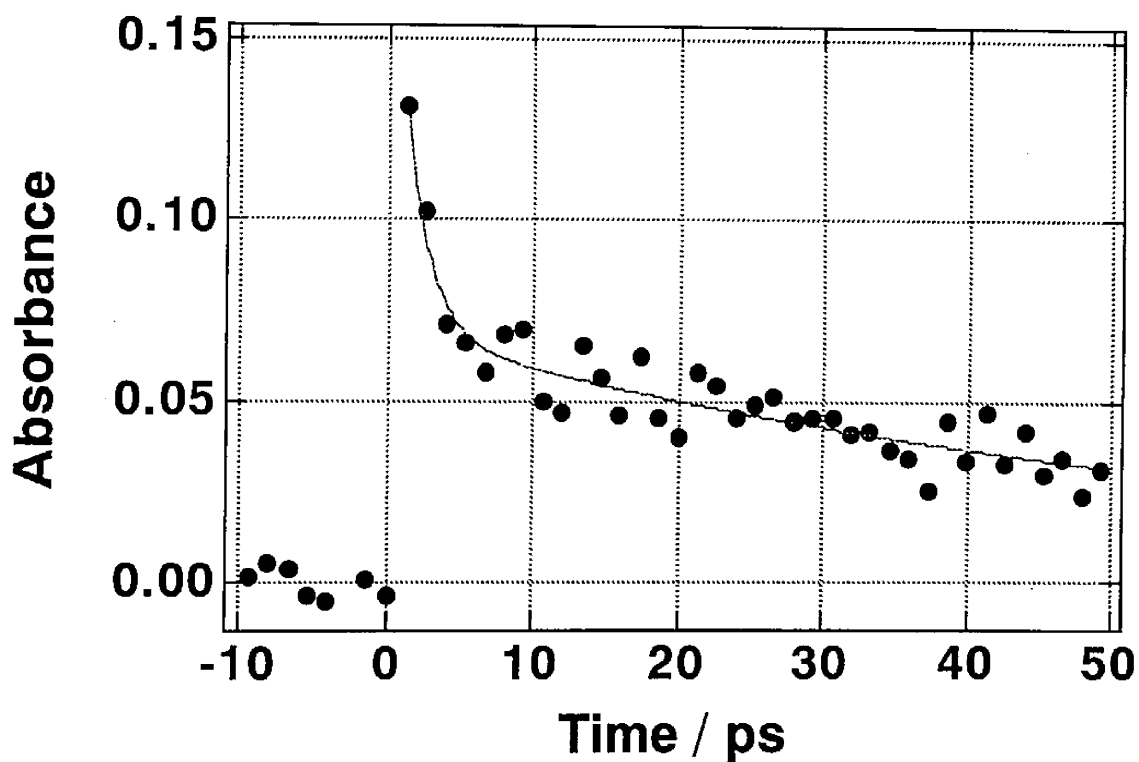
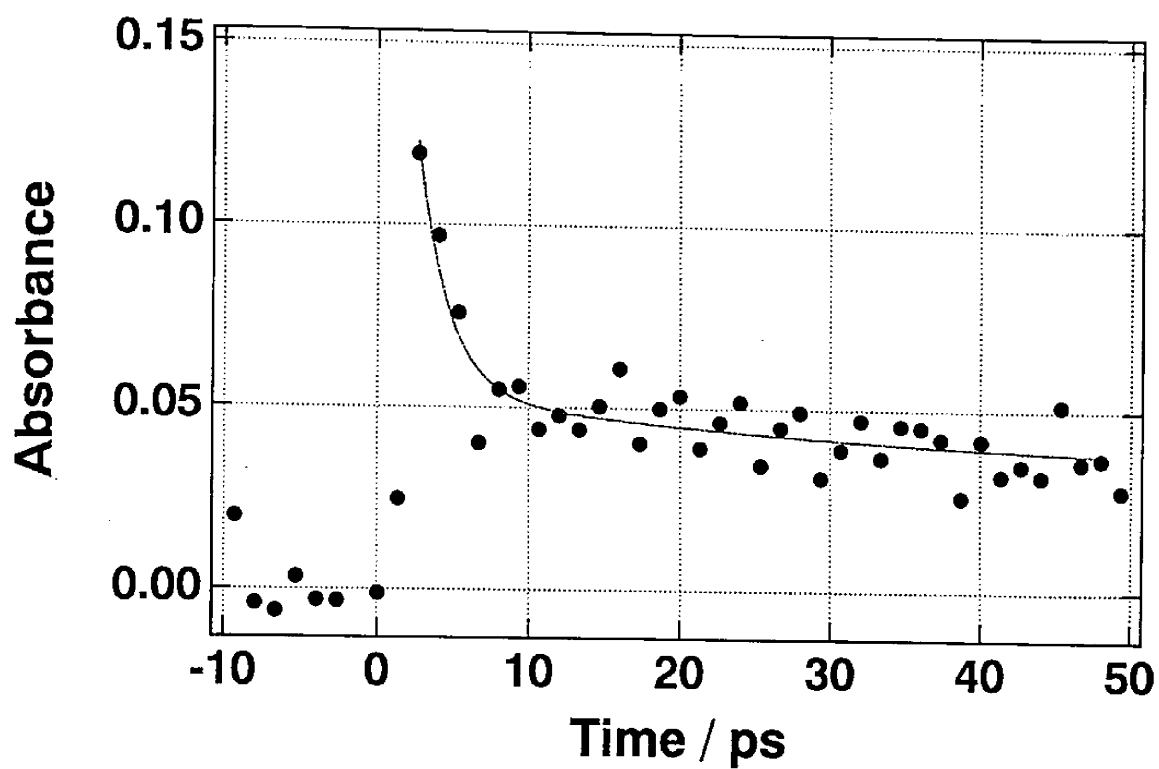


図5.12 DCS+TPB-DME溶液(0.5 mM)の過渡吸光度変化；  
960 nm(上), 1050 nm(下)

くしたりすると、1000 nm 付近のブロードな吸収のみ生じることがわかっている<sup>5)</sup>。このようなことから、近赤外域の吸収は1120 nm にピークを持つ吸収と1050 nm 付近にピークを持つブロードな吸収の二成分であることがいえる。また、ESR スペクトルの測定より1050 nm 付近のブロードな吸収がCRバンドであり、1120 nm 付近の吸収がラジカルダイマーによるCT吸収であることがわかっている<sup>5)</sup>。これらのことから、過渡吸収の遅い成分は1050 nm にまで達しているラジカルダイマーのCT吸収によるものと考えられる。

## 5.8 まとめ

本章では、イオン対電荷移動錯体であるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の光誘起電子移動により生成するスチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程について、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリシス法を用いて検討を行った。

観測系の時間分解能である 1 ps 以下で、ドナーであるテトラフェニルボレートからアクセプターであるスチリルピリジニウムへの光誘起電子移動が生じ、スチリルピリジニルラジカルが生成した。この系における非常に速い光応答は、CT 吸収帯励起によって達せられたものであり、励起状態において直ちに電荷分離種を生成することを示している。

また、光生成スチリルピリジニルラジカルとスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用による近赤外域の電荷共鳴吸収帯(CR バンド)が、スチリルピリジニルラジカルの生成速度と同じく観測系の時間分解能で生成した。このとき光励起前の状態において、スチリルピリジニウム分子間の相互作用は観測されなかった。この結果は、スチリルピリジニウムとその一電子還元体との電子的相互作用が、光誘起電子移動反応後直ちに拡散過程によらずに起こることを強く示唆している。

スチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの減衰過程は、TPB ラジカルへの逆電子移動によるものであった。可視域の減衰曲線は、モノマーラジカルとダイマーラジカルカチオンの局所励起吸収帯の二成分から成り立っていた。その速い成分と近赤外域の CR バンドの寿命が一致した。スチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの逆電子移動速度の違いは、Marcus 理論によって説明された。減衰しきらない成分は、溶媒かごから逃

れたものであり、定常的に観測されるものである。

また、 $\text{DCS}^+\text{TPB}^-$ では、可視域に光誘起電子移動によるラジカルの生成に加えて励起一重項の吸収が、近赤外域にCRバンドに加えてラジカルダイマーによるCT吸収が観測された。

## 参考文献

- 1) T. Nagamura, H. Sakaguchi and S. Muta, *Proc. SPIE*, 2514, 241 (1995).
- 2) T. Nagamura, A. Tanaka, H. Kawai and H. Sakaguchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 599 (1993).
- 3) T. Nagamura, H. Kawai, T. Ichihara and H. Sakaguchi, *Synth. Metals*, 71, 2069 (1995).
- 4) H. Kawai and T. Nagamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 267, 235 (1995).
- 5) T. Nagamura, T. Ichihara and H. Kawai, *J. Phys. Chem.*, 100, 9370 (1996).
- 6) A. Tatikolov, X. Yang, B. Sauerwein and G. B. Schuster, *Acta Chem. Scand.*, 44, 837 (1990).
- 7) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24 966 (1956).
- 8) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 39 1734 (1963).
- 9) J. R. Miller, L. T. Calcaterra and G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 , 3047 (1984).

## 第6章 結言

本論文では、イオン対電荷移動錯体であるスチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩の光誘起電子移動反応、逆電子移動及びそれに伴う分子間の特異的な相互作用について検討を行った。

その結果、以下の知見が得られた。

スチリルピリジニウムカチオンとテトラフェニルボレートアニオンが電子的相互作用し、構成成分より長波長域に特性吸収スペクトルを生じた。これは、電荷移動(CT)相互作用によるCT吸収ということがわかった。また、この錯体の構成成分の励起ではなく、生じたCT吸収帯励起により蛍光が生じた。これらから、スチリルピリジニウムテトラフェニルボレート塩がCT錯体を形成することが示された。

(第3章)

このイオン対CT錯体のCT吸収帯励起による光誘起電子移動反応とそれに基づく種々の反応について検討を行った。

NS<sup>+</sup>TPB<sup>-</sup>塩は、室温、低極性有機溶液中において、光誘起電子移動反応により非常に安定なスチリルピリジニルラジカルを与えた。この光生成ラジカルの安定性は、電子吸引性の高い置換基の導入により電子が非局在化されるためである。

また、光生成中性スチリルピリジニルラジカルとスチリルピリジニウムカチオンとの電子的相互作用によりダイマーラジカルカチオンが生成し、近赤外域に特異的な電荷共鳴吸収帯(CRバンド)が定常的に観測された。CRバンドが、室温溶液中で定常状態で観測されたのは、本研究が初めてである。また、このダイマーラジカルカチオンの安定化エネルギーは、これまでに報告された縮環芳



香族化合物に比べて非常に大きいものであった。本研究におけるダイマーラジカルカチオンの高い安定性は、電子受容性のスチリルピリジニウムカチオンと電子供与性である中性ラジカルの長く平面的な構造によると考えられる。

(第4章)

この光誘起電子移動により生成するスチリルピリジニルラジカルとそれに基づくダイマーラジカルカチオンの生成と減衰過程について、フェムト秒レーザーフラッシュフォトリス法を用いて検討を行った。

観測系の時間分解能である 1 ps 以下でドナーであるテトラフェニルボレートからアクセプターであるスチリルピリジニウムへの光誘起電子移動が生じ、スチリルピリジニルラジカルが生成した。この非常に速い光応答は、CT 吸収帯励起によるものである。

また、CR バンドがスチリルピリジニルラジカルの生成速度と同じように観測系の時間分解能で生成した。このとき光励起前の状態において、スチリルピリジニウム分子間の相互作用は観測されなかった。この結果は、スチリルピリジニウムとその一電子還元体の電子的相互作用が、光誘起電子移動反応後直ちに拡散過程によらず起こることを強く示唆している。

過渡吸収の減衰過程は、モノマーラジカル、ダイマーラジカルカチオンともに、TPB ラジカルへの逆電子移動によるものであった。ダイマーラジカルカチオンは、近赤外域の CR バンドだけでなく可視域にも局所励起吸収帯を生じ、そのため可視域の減衰曲線は二成分から成り立っていた。スチリルピリジニルラジカルとそのダイマーラジカルカチオンの逆電子移動速度の違いは、Marcus 理論によって説明された。

(第5章)

本研究で得られたイオン対電荷移動錯体の光誘起電子移動反応は、フェムト秒オーダーの超高速応答であり、また特異的な相互作用をする比較的安定なラジカルを生成することから、可視域あるいは近赤外域の吸収や屈折率の超高速変化に基づく新規光機能材料開発へ寄与するものと期待される。

また、ニトロ基を有するスチリルピリジニウム化合物は、非対称中心結晶になり二次非線形光学効果が観測され、ある対アニオンを用いて電荷移動吸収帯励起で電荷分離させると、非線形光学効果が著しく低下することがわかっている<sup>1)</sup>。このような化合物をLB膜のように配向・配列を制御し組織化すれば、光誘起電子移動反応による二次非線形光学効果の制御や色変化を利用した超高速スイッチング等の光機能素子への応用が期待される。

## 参考文献

- 1) H. Sakaguchi, T. Nagamura and T. Matsuo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 209, (1992).

## 謝 辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり、終始熱心な御指導、御鞭撻を頂いた静岡大学電子工学研究所の長村利彦教授に、深く感謝致します。また、本論文に対して、有益な御助言を賜った静岡大学工学部物質工学科の稲垣訓宏教授、松島良華教授ならびに静岡大学電子工学研究所の田部道晴教授に厚く御礼申し上げます。

本研究にあたり、数多くの御助言を頂いた静岡大学電子工学研究所の坂口浩司助手、ならびに快く実験に協力して頂いた同白鳥硬次技官に心より感謝致します。

また、本研究における ESR スペクトルの測定をさせて頂いた静岡理工科大学の小林純一教授に感謝致します。

試料を提供して頂いた坂口浩司助手、磯田勇治博士(現富士写真フィルム株式会社)、市原貴志氏(現ホシデン株式会社)および学生諸氏に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、静岡大学電子工学研究所結晶性薄膜材料分野(長村研究室)の先輩の方々、同諸氏には大変御世話になりました。心より御礼申し上げます。

また、静岡大学大学院電子科学研究科、静岡大学電子工学研究所の教職員の方々に御世話になったことを感謝致します。

最後に、いつもあたたかく励ましてくれた家族に感謝いたします。

## 論文目録

### (A) 本論文に関する研究論文

- (1) T. Nagamura, A. Tanaka, H. Kawai and H. Sakaguchi:  
First charge resonance band observed by steady photolysis at room  
temperature in solution,  
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 599-601 (1993. 4).  
(第3章, 第4章)
  
- (2) T. Nagamura, H. Kawai, T. Ichihara and H. Sakaguchi:  
Photoinduced electron transfer and charge resonance band in ion-pair  
charge-transfer complexes of styrylpyridinium tetraphenylborate,  
Synth. Metals, 71, 2069-2070 (1995. 5).  
(第3章, 第4章)
  
- (3) H. Kawai and T. Nagamura:  
Specific interaction of 4-nitrostyrylpyridinium ions upon photoexcitation in  
solutions,  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 267, 235-240 (1995. 7).  
(第3章, 第4章)

(4) T. Nagamura, T. Ichihara and H. Kawai:

Charge resonance and charge transfer interaction of photogenerated dicyanovinylstyrylpyridinyl radicals in solutions at room temperature, J. Phys. Chem., 100, 9370-9376 (1996. 7).

(第 3 章, 第 4 章)

(B) その他の研究論文

(1) 川井秀記, 長村利彦:

有機溶液中におけるイオン性トリフェニルメタン系色素の逆フォトクロミズム,  
静岡大学電子工学研究所報告, 28 [1] 1-6 (1993. 9).

(2) H. Kawai and T. Nagamura:

Inverse photochromism of triphenylmethane dye,  
J. Photopolym. Sci. Technol., 7 [1] 107-112 (1994. 6).

(3) H. Kawai and T. Nagamura:

Inverse photochromism of substituted triphenylmethane dyes in poly(vinyl alcohol) films,  
J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 92, 105-109 (1995. 12).

(4) 磯田勇治, 川井秀記, 牟田茂樹, 長村利彦:

ビピリジニウム・テトラフェニルボレート塩のイオン対電荷移動蛍光の微視的環境効果,  
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, 17, 1-9 (1996. 3).

- (5) Y. Isoda, H. Kawai, S. Muta and T. Nagamura:  
Time-resolved Ion-pair Charge Transfer Fluorescence of Bipyridinium Salts  
in Various Microenvironments,  
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 97, 113-120 (1996. 8).
- (6) 川井秀記, 長村利彦:  
光誘起電子移動反応により生成するスチリルピリジニルダイマーラジカ  
ルカチオンのフェムト秒ダイナミクス,  
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, 投稿中  
(第 5 章)



(C) 研究会および学術講演発表

- (1) 長村利彦, 坂口浩司, 田中明範, 川井秀記:  
スチルバゾリウム塩 CT 励起電子移動反応,  
光化学討論会, I A301 (1991. 10).
- (2) 長村利彦, 川井秀記:  
有機溶液中でのマラカイトグリーンイオン対の逆フォトエレクトロ  
クロミズム,  
光化学討論会, III B106, 調布市 (1992. 9).
- (3) 長村利彦, 川井秀記:  
トリフェニルメタン色素イオン対の逆フォトクロミズム,  
第 40 回春季応用物理学関係連合講演会, 1aZG2/III, 東京 (1993. 4).
- (4) 長村利彦, 坂口浩司, 川井秀記, 市原貴志:  
スチリルピリジニウム塩の新しい光機能,  
日本化学会第 66 秋期年会, 1B612, 西宮 (1993. 9).
- (5) 長村利彦, 市原貴志, 川井秀記, 坂口浩司:  
強力な電子吸引基をもつスチリルピリジニウムテトラフェルホウ酸塩の  
光誘起電子移動反応,  
光化学討論会, I B122, 札幌 (1993. 10).

- (6) 長村利彦, 川井秀記:  
ポリマーフィルム中のトリフェニルメタン系色素の逆フォトクロミズム,  
光化学討論会, I B223, 札幌 (1993. 10).
- (7) 長村利彦, 川井秀記, 市原貴志, 坂口浩司:  
スチリルピリジニウム誘導体の光誘起電子移動反応で生成する安定な  
ラジカル種による電荷共鳴吸収,  
日本化学会第 67 秋期年会, 1A732, 東京 (1994. 3).
- (8) 長村利彦, 市原貴志, 川井秀記, 坂口浩司:  
スチリルピリジニウム塩の光誘起電子移動と特異的相互作用,  
日本写真学会 1994 年度年次大会, B-23, 東京 (1994. 5).
- (9) 長村利彦, 川井秀記:  
トリフェニルメタン系色素の逆フォトクロミズム  
第 11 回フォトポリマーコンファレンス, C-27, 東京 (1994. 6).
- (10) T. Nagamura, H. Kawai, T. Ichihara and H. Sakaguchi:  
Photoinduced electron transfer and charge resonance band in ion-pair charge-  
transfer complexes of styrylpyridinium tetraphenylborate,  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals,  
TUE P298, Seoul, Korea (1994. 7).

- (11) H. Kawai and T. Nagamura:  
Specific interaction of 4-nitrostyrylpyridinium ions upon photoexcitation in solutions,  
Korea-Japan Joint Forum '94 "Organic Materials for Electronics and Photonics", III-5 Tsukuba, Japan (1994. 10).
- (12) 長村利彦, 川井秀記, 市原貴志, 坂口浩司:  
スチリルピリジニウム塩の光誘起電子移動反応による生成ラジカルの特異的相互作用,  
光化学討論会, B1014, 大阪 (1994. 10).
- (13) H. Kawai, T. Ichihara and T. Nagamura:  
Photoinduced electron transfer reactions and charge-resonance interactions in styrylpyridinium ions with strong electron withdrawing groups,  
The Third International Symposium on Functional Dyes, P-19, Santa Cruz, U.S.A. (1995. 7).
- (14) 長村利彦, 川井秀記, 坂口浩司:  
スチリルピリジニウム塩の光誘起電子移動反応により生成するダイマーラジカルカチオン  
光化学討論会, B1010, 福岡市, (1995. 10).

- (15) T. Nagamura, H. Sakaguchi, S. Muta, H. Kawai and T. Ichihara:  
Ultrafast and specific photoresponse of ion-pair charge-transfer complexes in solution,  
Pacifichem '95, 10-P Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions,  
610 (Invited paper), Honolulu, U.S.A. (1995. 12).
- (16) T. Nagamura, H. Sakaguchi, S. Muta, H. Kawai and T. Ichihara:  
Ultrafast and specific photoresponse of ion-pair charge-transfer complexes in solution,  
Pacifichem '95, 10-P Supramolecular Assembly at Surfaces and in Solutions,  
616, Honolulu, U.S.A. (1995. 12).
- (17) T. Nagamura, and H. Kawai:  
Charge resonance interactions and ultrafast photoresponse of supramolecules,  
The 4th Australia/Japan Conference on Colloid and Surface Chemistry,  
Sorrento, Australia (1996. 4).
- (18) T. Nagamura, and H. Kawai:  
Ultrafast dynamics of photoinduced electron transfer and charge resonance interaction in substituted styrylpyridinium tetraphenylborate ion pairs,  
Gordon Conference on Electronic Processes in Organic Materials,  
I-13, Andover, U.S.A. (1996. 7).

(19) 長村利彦, 柏原周造, 川井秀記:

1,3-ビス(ニトロスチリルピリジニウム)プロパンの光誘起電子移動反応による分子内電荷共鳴相互作用.

光化学討論会, B115, 名古屋, (1996. 10).

(20) 長村利彦, 川井秀記:

光誘起電子移動反応により生成するスチリルピリジニルダイマールラジカルカチオンのフェムト秒ダイナミクス,

光化学討論会, B210, 名古屋, (1996. 10).